



**Fernando José
Pinheiro Nunes da
Silva**

**Desenvolvimento de compósitos de WC com
ligantes martensíticos**



Universidade de Aveiro
Ano 2015

Departamento de Engenharia de Materiais e
Cerâmica

**Fernando José
Pinheiro Nunes da
Silva**

**Desenvolvimento de compósitos de WC com ligantes
martensíticos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Maria de Oliveira Rocha Senos, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e coorientação da Doutora Cristina Maria da Silva Fernandes, Bolseira de Pós-Doutoramento do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

o júri

Presidente

Doutor Filipe José Alves de Oliveira

Investigador Principal da Universidade da Aveiro

Doutor Eduardo Neves Martins Soares

Responsável pelo Departamento Inovação da DURIT – Metalurgia Portuguesa, Lda.

Professora Doutora Ana Maria de Oliveira Rocha Senos

Professora Associada da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À Professora Doutora Ana Maria de Oliveira e Rocha Senos quero agradecer toda a disponibilidade, paciência, empenho e prontidão na orientação deste trabalho.

À Doutora Cristina Maria da Silva Fernandes obrigado pelo enorme apoio em todos os momentos, desde trabalho experimental até o mais infinito pormenor da parte escrita.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica por todas análises e ensaios efetuados neste trabalho. A todos os Professores do departamento que contribuíram para a minha formação académica.

A todos os amigos que me apoiaram e estiverem presentes durante os meus anos de universidade.

À minha namorada Natália por todo o apoio.

Aos meus irmãos pela amizade e conselhos sempre.

Aos meus pais que foram a base, sempre me apoiaram e tornaram possível a realização de um sonho.

palavras-chave

metal duro, carboneto de tungstênio, aço inoxidável, sinterização, fase eta, microestrutura, propriedades mecânicas

resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar o desenvolvimento de novos compósitos de carboneto de tungstênio com ligante de aço inoxidável ferrítico AISI 410L, em substituição completa do ligante usual de cobalto.

Foram preparados composições com teores de ligante variáveis entre 6 e 15%pp, tendo sido selecionada a composição de 10%pp de ligante para estudar o comportamento da adição de carbono, entre 0 e 1%pp. As composições foram processadas segundo um processo de pulverometalurgia convencional, com as seguintes etapas principais: moagem/ homogeneização dos pós, compactação por prensagem, sinterização em atmosfera de vácuo seguido de prensagem isostática a quente para eliminar porosidade fechada. Durante e após as várias etapas do processamento foram feitas caracterizações de diversos tipos: cristalográfica, microestrutura, de composição química, dilatométrica e de comportamento mecânico.

A investigação foi direcionada para a correlação das propriedades mecânicas com a microestrutura e a composição de fases, nomeadamente a quantidade de fase eta nas amostras. Verificou-se formação de fase eta durante a etapa de sinterização aumentando a sua quantidade com o aumento do teor de ligante, no entanto a adição de 1%pp de carbono reduz significativamente a quantidade dessa fase. A caracterização mecânica da dureza e tenacidade à fratura mostra que se obtêm materiais de dureza (HV30) muito elevada, entre 1800 e 2300 kgf.mm⁻², mas com valores relativamente modestos de tenacidade (K_{IC}) entre 7 e 14 MPa.m^{1/2}, variáveis com o teor de ligante e a adição de carbono. Estes resultados são discutidos com base na microestrutura e estrutura dos compósitos e confrontados com os valores indicados na literatura para compósitos de WC-Co com teores de ligante e granulometria equivalentes.

keywords

hardmetal, tungsten carbide, stainless steel, sintering, eta phase, microstructure, mechanical properties

abstract

The main objective of this work was to study the development of new composites of tungsten carbide with ferritic stainless steel (AISI 410L) binder, to totally replace the usual cobalt binder.

The composition were prepared with variable binder contents between 6 and 15wt%, and it was selected the composition with 10wt% of binder to study the effect of carbon addition, from 0 to 1wt%. The composites were processed by a powder metallurgy conventional method which consist in the following stages: milling/ homogenization of the powders, shaping by pressing, sintering in vacuum atmosphere, followed by hot isostatic pressing to eliminate close porosity. During and after the different processing stages various characterizations were made: crystallographic, microstructural, chemical composition, dilatometric and of mechanical behavior.

This investigation was directed to the correlation between the mechanical properties and the microstructure and phase composition, particularly the amount of eta phase in the samples. A direct relationship between the higher formation of eta phase during sintering and the growing binder content was shown, however 1wt% of carbon addition reduces substantially the formation of that phase. The mechanical characterization of hardness (HV30) and fracture toughness (K_{Ic}) shows that very high hardness materials between 1800 to 2300 kgf.mm⁻², but with relatively low toughness values are obtained between 7 to 14 MPa.m^{1/2}, which are dependent of the binder content and the addition of carbon. These findings are discussed based on the microstructure and structure of composites and compared to the values given in the literature for WC-Co composites with equivalent binder contents and grain size.

Índice

Lista de Figuras.....	I
Lista de Tabelas.....	III
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	2
2.1. Metal Duro	2
2.2. Carboneto de Tungsténio	3
2.3. Aço Inoxidável	5
2.3.1. Aço Inoxidável AISI 410L	7
2.4. Compósitos à base de WC.....	8
2.4.1. Ligantes e Aditivos.....	9
2.4.2. Teor de Carbono	10
2.4.3. Tamanho de Grão	10
2.5. Diagramas de Fases.....	11
2.5.1. Sistema W-C-Co	11
2.5.2. Sistema W-C-Fe.....	12
2.5.3. Sistema W-C-Cr-Fe.....	14
2.6. Processamento	16
2.7. Investigação de Ligantes Alternativos de Aço Inoxidável	18
3. Processamento experimental.....	20
3.1. Materiais.....	20
3.2. Processamento das Composições.....	20
3.2.1. Moagem/ Homogeneização	21
3.2.2. Conformação	22
3.2.3. Sinterização	22
3.2.4. Prensagem Isostática a Quente (HIP)	24
3.3. Análise do Tamanho de Partícula	24
3.4. Determinação de Densidade	24
3.5. Análise Dilatométrica.....	25
3.6. Caracterização Cristalográfica	25
3.6.1. Difração de Raios-X (DRX)	25

3.6.2. Análise Semi-quantitativa (Rietveld)	26
3.7. Caraterização Microestrutural	27
3.7.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento	27
3.7.2. Microporosidade	27
3.8. Caraterização Química	27
3.8.1. Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)	27
3.8.2. Difração de Elétrões Retrodifundidos (EBSD)	28
3.9. Caraterização Mecânica	29
3.9.1. Dureza	29
3.9.2. Tenacidade à Fratura	29
4. Resultados e Discussão	31
4.1. Moagem/Homogeneização	31
4.2. Conformação	33
4.3. Sinterização	34
4.3.1. Análise Dilatométrica	34
4.3.2. Processo de Sinterização	36
4.4. Caraterização Cristalográfica	38
4.5. Caraterização Microestrutural	40
4.6. Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)	42
4.7. Difração de Elétrões Retrodifundidos (EBSD)	43
4.8. Caraterização Mecânica	45
5. Conclusões e Trabalho futuros	49
6. Bibliografia	51

Lista de Figuras

Figura 2. 1 – Exemplo de uma microestrutura de metal duro.....	2
Figura 2. 2 – Diagrama de fases do sistema W-C	3
Figura 2. 3 – Famílias de aços inoxidáveis	6
Figura 2. 4 – Comparação do diagrama binário Fe-C (a) com uma curva TTT de um aço eutetóide (b) e um aço hipoeutetóide com 0.5% de C (c)	6
Figura 2. 5 – Estrutura cristalina do $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$	10
Figura 2. 6 – Secção vertical do sistema W-C-Co, calculada para 10% ponderal de Co. O ponto no eixo da composição representa a composição estequiométrica de WC (5.5% ponderal de C)	12
Figura 2. 7 – Secção vertical do sistema W-C-Fe, calculada para 10% ponderal de Fe. O ponto no eixo da composição representa a composição estequiométrica de WC (5,5% ponderal de C)	13
Figura 2. 8 – Os diagramas representam as seguintes secções isotérmicas a 1250°C: a. Fe-W-C-0Cr, b. Fe-W-C-2Cr e c. Fe-W-C-10Cr.....	15
Figura 2. 9 – Principais etapas na produção de metal duro.....	16
Figura 2. 10 – Evolução da microestrutura durante a sinterização.	17
Figura 2. 11 – Retração linear vs. temperatura para compósitos de WC-AISI 304L, com velocidade de aquecimento constante de 5°C/min	18
 Figura 3. 1 – Esquema do interior do forno e circuito de vazão	23
Figura 3. 2 – Relação entre a lei de Bragg e difração de raio-X.	26
Figura 3. 3 – Sistema EBSD, a inclinação da amostra e b todo o sistema	28
 Figura 4. 1 – DRX do pó inicial após moagem.	32
Figura 4. 2 – Composição WC10SS após moagem, a. imagem SEM e b. mapa EDS (ferro identificado a vermelho).	32
Figura 4. 3 – Efeito das condições de prensagem na densidade relativa em verde da composição WC10SS.	33
Figura 4. 4 – Percentagem de densificação em função da temperatura.	34
Figura 4. 5 – Velocidade de densificação em função da temperatura.	35
Figura 4. 6 – Perda de ligante em função da % ligante inicial.....	37
Figura 4. 7 – Evolução da densidade relativa antes e após HIP.	37
Figura 4. 8 – Análise cristalográfica das amostras sinterizadas das várias composições de WC-SS.....	38
Figura 4. 9 – Evolução da fase η em função da percentagem de ligante inicial.	39
Figura 4. 10 – Diagramas de DRX das amostras com carbono e WC10SS.	39

Figura 4. 11 – Evolução da fase η em função da percentagem de carbono adicionado ao estequiométrico na composição WC-10SS.....	40
Figura 4. 12 – Microestruturas das amostras sinterizadas a. WC6SS, b. WC8SS, c. WC12SS, d. WC15SS.	41
Figura 4. 13 – Microestruturas das amostras a. WC10SS e b. WC10SS0.5C c. WC10SS1C.	42
Figura 4. 14 – Microestrutura da amostra WC15SS com respetivo mapa de raio-X.	43
Figura 4. 15 – Quantificação por EDS da fase η na amostra WC15SS.	43
Figura 4. 16 – a. Mapa de EBSD e b. Histograma distribuição de tamanho de grão da amostra WC10SS.	44
Figura 4. 17 – a. Mapa de EBSD e b. Histograma distribuição de tamanho de grão da amostra WC10SS1C.	44
Figura 4. 18 – Mapa de fases EBSD a. Sem mapeamento e b. com mapeamento(WC – azul; $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ – laranja).	45
Figura 4. 19 – Indentação Vickers das amostras a. WC6SS, b. WC8SS, c. WC10SS, d. WC12SS, e. WC15SS, f. WC10SS1C.....	46
Figura 4. 20 – Representação da dureza (HV30) e tenacidade à fratura (K_{IC}) em função da % inicial de ligante.	47
Figura 4. 21 – Dureza e tenacidade em função da %carbono adicionada.....	47
Figura 4. 22 – Representação da tenacidade em função da dureza para diferentes teores de ligante inicial, do aço inoxidável em estudo em comparação com cobalto.	48

Lista de Tabelas

Tabela 2. 1 – Classificação dos compósitos de WC	3
Tabela 2. 2 – Características e propriedades dos carbonetos de tungstênio	4
Tabela 2. 3 – Propriedades do aço inoxidável AISI 410L.....	8
Tabela 2. 4 – Propriedades dos compósitos de WC com ligante de aço inoxidável	19
Tabela 3. 1 – Propriedades dos pós de partida.....	20
Tabela 3. 2 – Composições nominais das amostras.....	21
Tabela 3. 3 – Condições de sinterização.	23
Tabela 3. 4 – Densidade teórica das composições.....	24
Tabela 3. 5 – Condições de aquisição de EBSD.	29
Tabela 4. 1 – Propriedades dos pós de partida.....	31
Tabela 4. 2 – Resultados de prensagem uniaxial e CIP.	34
Tabela 4. 3 – Condições de sinterização e resultados.	36
Tabela 4. 4 – Resultados obtidos dos ensaios de indentação Vickers.	46

1. Introdução

Este trabalho é a continuação dos estudos que têm vindo a ser desenvolvidos na equipa de investigação que orienta este trabalho e cuja área de desenvolvimento é a investigação de ligantes alternativos nos carbonetos cementados à base de WC, vulgarmente designados por metal duro.

Metal duro é um compósito que combina um material cerâmico, normalmente carboneto de tungsténio, caracterizado pela sua elevada dureza resistência à abrasão mas frágil com um metal dúctil que funciona como ligante, usualmente é o cobalto. O sucesso destes materiais deve-se em grande parte às propriedades mecânicas obtidas pela combinação da fase dura com a fase dúctil, ou seja elevada dureza com boa tenacidade.

Muitas formulações foram desenvolvidas para compósitos de WC, mas, apesar das inovações, o WC combinado com cobalto continua a ser a composição mais usada para obtenção destes compósitos, devido à boa combinação de fases duras (WC) e dúcteis (Co), que permite obter boas propriedades mecânicas.

O trabalho que tem vindo a ser desenvolvido pelo grupo consiste no estudo de ligantes alternativos à base de ferro, nomeadamente o aço inoxidável AISI 304 e conta com vários artigos publicados e uma patente. A investigação efetuada com estes aços desenvolveu compósitos por processamento convencional, trabalho de B. Marques ^[1,2], e por um processo inovador de homogeneização, como o revestimento de pós de WC com aço, trabalho realizado por C. M. Fernandes ^[3,4,5]. Os resultados desta investigação revelaram compósitos de WC-AISI304 com propriedades mecânicas de dureza e tenacidade muito semelhantes às apresentadas pelos compósitos de WC ligado com cobalto no caso de processamento convencional ou mesmo superiores no caso dos pós revestidos.

Como alternativa, escolheu-se o aço inoxidável AISI 410L, que é um aço com cromo de baixo teor de carbono. Nos aços inoxidáveis um dos elementos com maior influência na resistência à oxidação é o cromo, pois ele forma uma fina camada de óxido que impede a propagação da oxidação ^[6].

O aço inoxidável AISI 410L não é temperável uma vez que tem baixo teor de carbono (<0,1% C), sendo considerado um aço com cromo ferrítico. No entanto, com adição de carbono para teores superiores a 0,1% passa a admitir tratamento térmico, ocorrendo transformações martensíticas ^[6].

A fase martensítica é uma fase metaestável composta por uma estrutura de ferro supersaturada de carbono, é formada por ligas à base de ferro-carbono austenitizadas que são sujeitas a um tratamento térmico de arrefecimento brusco, chamado de têmpera ^[7].

A adição de carbono é também importante para diminuir a formação de fase-eta durante a sinterização. A fase-eta é formada por descarbonização do WC levando à formação de uma fase pobre em carbono, W_2C , e esta fase reage com o material da matriz formando carbonetos complexos do tipo Fe_3W_3C ^[1].

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Metal Duro

Carbonetos cementados e metal duro são dois termos equivalentes, no entanto o termo científico mais apropriado é carbonetos cementados, enquanto metal duro é a designação vulgarmente utilizada na indústria.

Após a primeira guerra mundial o Prof. Dr. Franz Skaupy liderou um grupo de estudo de luz elétrica no “Aver Gesellschaft” em Berlim, financiado pela OSRAM R&D [8].

Uma das vertentes do estudo visava a busca por um material capaz de substituir o diamante. O material escolhido foi o carboneto de tungsténio (WC), dada a sua elevada dureza contudo apresentava baixa tenacidade. De forma a incrementar a tenacidade do WC, adicionaram-se elementos metálicos. Um dos investigadores do grupo Karl Schröter testou a adição de cobalto, conseguindo sinterizar o composto WC-Co a temperaturas inferiores a 1500 °C [8].

Os compósitos de metal duro são constituídos por uma ou mais fases duras ligados por uma fase metálica dúctil, que via formação de fase líquida através de sinterização, forma um compósito de material cerâmico duro e uma matriz metálica do ligante (figura 2.1).

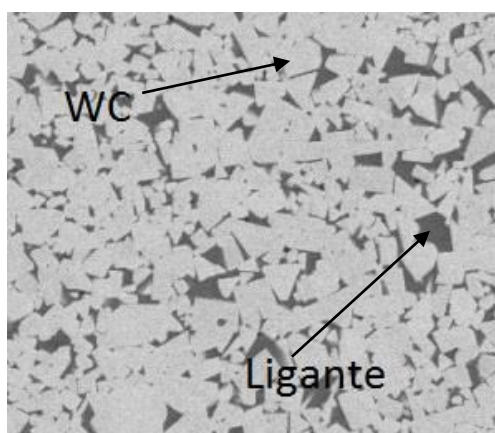


Figura 2. 1 – Exemplo de uma microestrutura de metal duro [9].

Devido a esta conjugação de propriedades são normalmente utilizados em campos de aplicação como exploração petrolífera (técnicas de exploração e perfuração), indústria química e farmacêutica (moldes), processamento metálico e engenharia mecânica (maquinação) entre outros que necessitam cumprir os requisitos em matéria de dureza, tenacidade, resistência à abrasão e desgaste [10].

Tendo em conta as propriedades pretendidas, os compósitos de metal duro podem ser classificados através do teor de ligante ou através da gama granulométrica do WC; na tabela 2.1 está apresentada a classificação dos compósitos com base na granulometria.

Tabela 2. 1 – Classificação dos compósitos de WC pela distribuição do tamanho de grão ^[11].

Definição	Tamanho de grão
Nano	< 0,2
Ultrafino	0,2 – 0,5
Submicron	0,5 – 0,8
Fino	0,8 – 1,3
Médio	1,3 – 2,5
Grosso	2,5 – 6,0
Extra grosso	> 6,0

2.2. Carboneto de Tungstênio

Designa-se normalmente como carboneto de tungstênio o WC (α -WC) que está presente nos carbonetos cementados na forma de monocristais, com uma estrutura hexagonal. O WC é um composto estável com poucas variações em torno da composição estequiométrica, contrariamente aos carbonetos cúbicos que têm uma elevada gama de composições ^[12]. Além do α -WC, o tungstênio forma outros dois carbonetos: o W_2C , formado por uma sub-rede metálica hexagonal compacta (HC), com o C a preencher parcialmente os interstícios octaédricos e o γ -WC_{1-x}, onde $x \approx 0,4$ e no qual a sub-rede intersticial cúbica de faces centradas (CFC) é parcialmente ocupada pelo carbono ^[12].

Para facilitar a compreensão da formação das fases do sistema W-C, apresenta-se o diagrama de fases do sistema na figura 2.2.

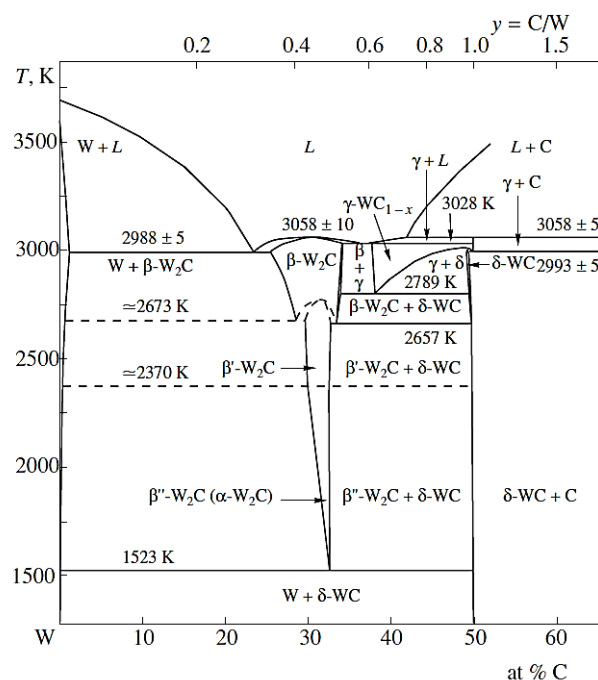


Figura 2. 2 – Diagrama de fases do sistema W-C ^[13].

Como já foi referido anteriormente, o carboneto de tungsténio apresenta elevada dureza e boa resistência ao desgaste, mas é um material frágil com pouca resistência à fratura e fissuração [14,15]. Relativamente à resistência à oxidação do carboneto de tungsténio, esta é dependente da temperatura, isto é, apresenta boa resistência à temperatura ambiente, mas quando sujeito a temperaturas mais elevadas ($\geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), observa-se a formação de uma camada de óxido [16,17], normalmente WO_3 [17,18]. Na tabela 2.2 apresentam-se algumas das propriedades e características dos carbonetos de tungsténio.

Tabela 2. 2 – Características e propriedades dos carbonetos de tungsténio [19].

Fases	WC (também denominado α -WC) W_2C (subcarboneto β -WC) γ - WC_{1-x} (Instável, forma-se apenas acima de $2530\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Peso molecular	WC: $195,86\text{ g/mol}$ W_2C : $379,71\text{ g/mol}$
Cor	Cinzento
Densidade (Raio-x)	WC: $15,8\text{ g/mol}$ W_2C : $17,2\text{ g/mol}$
Ponto de fusão	WC: $2775\text{ }^{\circ}\text{C}$ W_2C : $2730\text{ }^{\circ}\text{C}$
	O WC possui um vasto domínio de estabilidade, mas reage com o W_2C ou o W. O W_2C começa por se decompor a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{W} + \text{WC}$ Hexagonal)
Resistência à oxidação	Resistente à oxidação para $T < 500\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$
Estrutura cristalina e parâmetros de rede	WC: hexagonal, $a = 0,2907\text{ nm}$, $c = 0,2837\text{ nm}$ W_2C : hexagonal, $a = 0,3001\text{ nm}$, $c = 0,4736\text{ nm}$
Resistência química	Resistente a ácidos e não é atacado à temperatura ambiente por mistura de HF e HNO_3 , mas é atacado por estes meios ácidos a temperaturas elevadas. Atacado por cloro acima de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e por fluor à temperatura ambiente. É estável em hidrogénio seco até à temperatura de fusão. O W_2C é menos estável do que o WC, ambos são atacados com o reagente Murakami's*.
	*(10 g de NaOH; 10 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e 100 ml de H_2O)

Para além das propriedades referidas, o WC tem outras características que o distinguem dos outros carbonetos, tais como: elevada dureza, energia de clivagem várias vezes superior à de outros carbonetos, elevado módulo de Young e ainda um coeficiente de expansão térmica inferior aos outros carbonetos [13].

2.3. Aço Inoxidável

Os aços inoxidáveis são um conjunto de ligas especiais, sobretudo de Ferro e Crómio, que foram desenvolvidas principalmente para resistir a diferentes tipos de corrosão quando exposto a ambientes adversos ^[20]. O seu principal elemento de liga é o crómio, visto que é este constituinte que confere a característica de inoxidável através da formação de um filme de óxido de passivação na superfície.

Os aços inoxidáveis são classificados em função do teor de carbono e dos elementos de liga, sendo divididos em: aços ferríticos, ferríticos-martensíticos, martensíticos, ferríticos-austeníticos, austeníticos e endurecidos por precipitação (figura 2.3). A microestrutura depende, entre outros fatores, da quantidade de elementos de liga adicionados, sendo que estes se podem dividir em dois grupos, nomeadamente, os elementos estabilizadores da ferrite (Cr, Si, Mo, Ti, Nb) e os elementos estabilizadores de austenite (Ni, C, Cu, N, Mn). Deste modo, os aços inoxidáveis podem apresentar diferentes estruturas devido à transformação alotrópica do ferro ^[6].

Os aços inoxidáveis podem ser classificados numa das cinco categorias seguintes, já referidas anteriormente ^[21]:

- a) **Aços ferríticos**- são muito resistentes à corrosão, devido ao elevado teor em crómio entre 12 e 27%, mas têm baixa resistência mecânica por serem aços de baixo carbono.
- b) **Aços ferrítico-martensíticos**- são aços que admitem têmpera, apresentando uma certa percentagem de martensite na estrutura após tratamento térmico. O teor de crómio varia entre 12 e 18%, e o teor de carbono varia entre 0,1 e 0,15%.
- c) **Aços martensíticos** - são extremamente resistentes, devido à formação de martensite após tratamento térmico. O teor do crómio varia entre 12 e 18%, o teor de carbono varia entre 0,15 e 1% e pode apresentar outros elementos de liga como molibdénio e níquel. O teor de carbono é ajustado em relação ao teor de crómio, são pouco tenazes devido à elevada dureza.
- d) **Aços ferrítico-austeníticos (duplex)** - são aços de elevado teor de crómio (cerca de 26%), e baixo teor de níquel e carbono (respetivamente ente 4 e 5% e inferior a 0,1%). Apresentam uma combinação de austenite e ferrite na estrutura.
- e) **Aços austeníticos (série 300)** - são aços de elevado teor de crómio (entre 15 e 26%), assim como elevado teor em níquel (7 e 25%), frequentemente são adicionados outros elementos de liga (principalmente Mo). Estes aços correspondem a mais de 70% da produção de aços inoxidáveis.
- f) **Aços endurecidos por precipitação** - são ligas de crómio, ferro e níquel endurecidas por precipitação de elementos, como o cobre, alumínio ou titânio. Na maioria dos casos, estes aços inoxidáveis atingem alta resistência mecânica através de endurecimento por precipitação da estrutura martensítica.

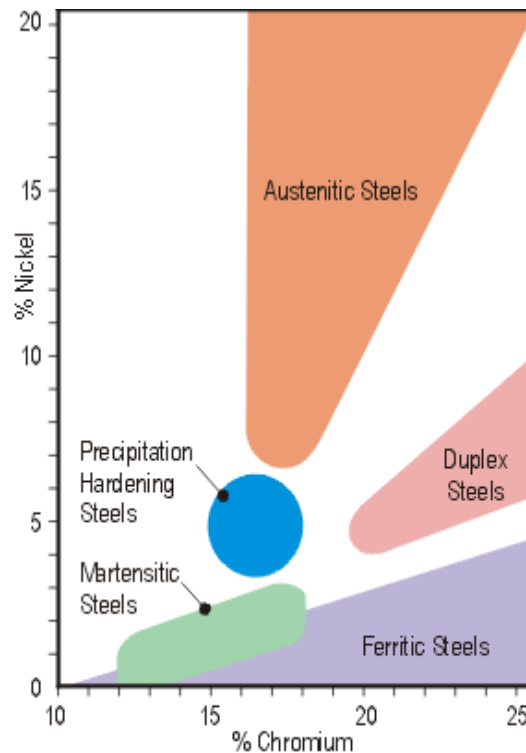


Figura 2. 3 – Famílias de aços inoxidáveis ^[22].

A forma mais conveniente de estudar as transformações em relação ao tempo e temperatura, é com recurso a diagramas TTT (transformação-tempo-temperatura), como representa a figura 2.4.

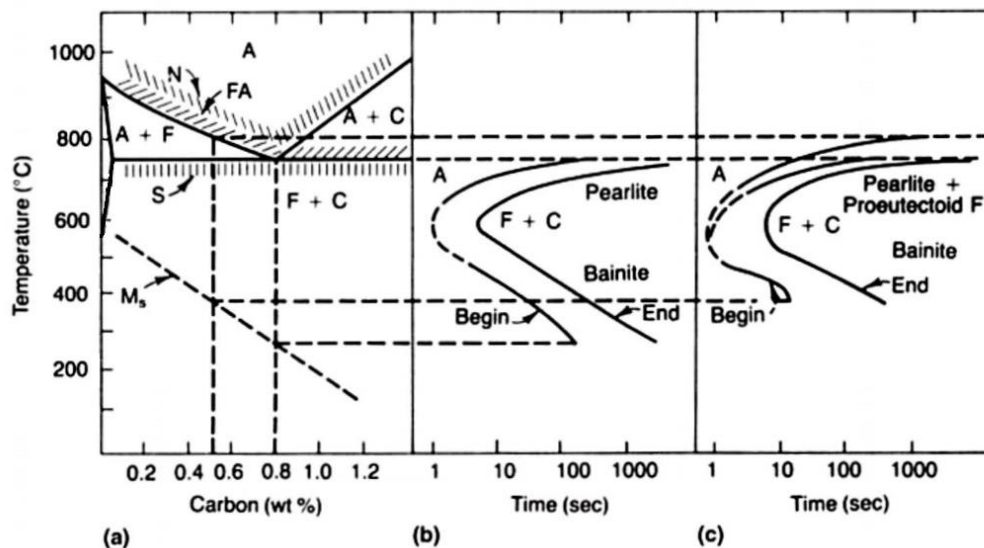


Figura 2. 4 – Comparação do diagrama binário Fe-C (a) com uma curva TTT de um aço eutetóide (b) e um aço hipoeutetóide com 0,5% de C (c) ^[23].

A transformação martensítica ocorre sob a forma de tratamento térmico de arrefecimento suficiente rápido em que a estrutura da fase austenítica (CFC) não tem tempo suficiente para que ocorra qualquer transformação por difusão ^[23]. Obtém-se desta forma uma fase altamente distorcida, denominada de martensite. Esta

transformação ocorre por cisalhamento e expansão da estrutura austenítica, resultando numa fase metaestável de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), que pode ser comparada com a fase ferrítica (CCC) distorcida por átomos de carbono aprisionados na estrutura devia à alta velocidade de formação. Pode obter-se martensite com velocidade de arrefecimento menores, adicionando elementos de liga (exemplo de Mn, Cr, Ni, Mo entre outros), favorecendo a temperabilidade. A temperabilidade é o termo utilizado para a facilidade em formar martensite, a adição de elementos de liga resulta num deslocamento da curva de formação de perlite para a direita sem mover a linha Ms (Ms – início da transformação martensítica). Isto é aumenta o tempo para o início da formação de perlite, reduzindo consequentemente a velocidade para o início da formação de martensite. Segundo a figura 2.4 para aços hipoeutetóides quanto menor o teor de carbono maior a temperatura de início da transformação martensítica (Ms) ^[7].

A produção de peças sinterizadas em aço inoxidável requer especial atenção, comparativamente com outras ligas ferrosas, desde o processo de seleção da matéria-prima até à etapa final de sinterização. No processo de sinterização é necessário um controlo muito apertado das variáveis do processo, isto é temperatura e tempo de sinterização, passando pelo controlo da atmosfera, que é talvez a variável mais importante para obter uma peça sem defeitos e com as propriedades desejadas ^[24].

A atmosfera do forno durante a sinterização é um fator muito importante nas propriedades finais da peça. A bibliografia disponível ^[24] recomenda o uso de uma das seguintes atmosferas:

- i. Árgon
- ii. Hidrogénio
- iii. Vácuo
- iv. Azoto

Todas estas atmosferas apresentam vantagens e desvantagens, contudo uma das mais favoráveis, tanto do ponto de vista energético com financeiro é o vácuo. No entanto a pressão de vapor de alguns elementos, como o crómio, o níquel, à temperatura de sinterização, pode ser próxima do vazio obtido nos fornos industriais. Caso a pressão do forno baixe até ao valor de pressão do crómio, este pode volatilizar afetando severamente a resistência à corrosão ^[24].

2.3.1. Aço Inoxidável AISI 410L

Dentro da classe dos aços inoxidáveis ferríticos dar-se-á uma atenção especial ao aço inoxidável AISI 410L, porque vai ser investigado no âmbito deste trabalho como ligante alternativo ao cobalto. O aço AISI 410L contém entre 11 e 13,5% de crómio e cerca de 0,02% de carbono, não é utilizado em ambientes muito agressivos, nem em aplicações em que os requisitos estáticos exigem nenhum tipo de oxidação, devido à ausência de níquel (Tabela 2.3).

Alguns exemplos de aplicações deste aço incluem eixos para bombas, turbinas de vapor de água, porcas, parafusos, aquecedores de água quente, indústrias de papel e alimentar devido à exigência mais baixas quanto à resistência à corrosão ^[25].

Tabela 2. 3 – Propriedades do aço inoxidável AISI 410L ^[26].

	AISI 410L
Composição química (% pond.)	bal. (Fe); 11-13,5 (Cr); 0,018(C)
Densidade (g.cm⁻³)	7,73
Temperatura de fusão (°C)	1460
Módulo de Elasticidade (GPa)	220
Dureza (HV)	183
Resistência à tração (MPa)	400-600
Coeficiente de expansão térmica (20-100°C)(*10⁻⁶K⁻¹)	11

2.4. Compósitos à base de WC

Os compósitos à base de WC ou carbonetos cementados, onde o sistema de WC-Co é o exemplo clássico, são constituídos tipicamente por grãos duros e refratários de um carboneto metálico de transição (WC), ligados por um material metálico mais dúctil (Co). Estes materiais compósitos são processados utilizando técnicas de pulverometalurgia sendo densificados através de sinterização em presença de fase líquida. A adição de ligantes, normalmente metálicos, tem como objetivo a obtenção de materiais com propriedades mecânicas melhoradas e facilitar o processo de densificação do compósito.

De forma a atingir as propriedades desejadas a seleção do ligante metálico deve respeitar os seguintes pontos ^[27]:

- i. temperatura de fusão não muito elevada e inferior à do carboneto.
- ii. boa molhabilidade no carboneto durante a sinterização.
- iii. apresentar comportamento dúctil.
- iv. solubilidade limitada para com os elementos do carboneto.

Para além disso, deve ter uma composição ajustada de modo a evitar a formação de carbono livre (grafite) ou de carbonetos mistos tipo η (M_6C) ^[27].

As propriedades mecânicas dos compósitos à base de WC, nomeadamente a resistência à fratura, a ductilidade e a tenacidade, dependem de muitos fatores, de entre os quais se destacam: a natureza e o teor de ligantes e aditivos; a presença de excesso de carbono ou deficiência de carbono (fase η) e tamanho de grão de WC ^[27]. A influência de cada um destes fatores será descrita mais detalhadamente nos subcapítulos seguintes.

2.4.1. Ligantes e Aditivos

Os ligantes investigados como alternativa ao cobalto incluem elementos como ferro, cromo e níquel. No entanto, os compósitos de WC-Co são normalmente referidos como a combinação perfeita e invulgar de duas fases, que oferecem propriedades difíceis de obter com outros elementos. As razões fundamentais para tal comportamento não são encontradas apenas nos diagramas de fases, mas também na boa molhabilidade do cobalto no WC ^[28].

No início dos anos 60 ^[29] foi estudada a substituição do cobalto por ferro, com o objetivo de reduzir a temperatura de sinterização, uma vez que o ferro forma um eutético ternário a 1143 °C, 132 °C abaixo do eutético formado com cobalto. Contudo, as propriedades mecânicas do WC-Fe tais como dureza e resistência à rutura transversal são inferiores ao WC-Co. A forte vulnerabilidade das ligas ferrosas à ocorrência de oxidação leva também a que estes compósitos sejam mais suscetíveis à oxidação, perdendo interesse do ponto de vista da performance ao desgaste e corrosão durante a sua utilização ^[29].

Os estudos referentes à adição de cromo no WC foram inicialmente feitos na forma de carboneto (Cr_3C_2), onde se apresenta como forte inibidor de crescimento de grão ^[30]. O cromo apresenta melhorias nas propriedades mecânicas do ligante através do aumento da dureza e resistência à abrasão. Por isso, o cromo começou a ser recentemente utilizado como ligante parcial em peças com aplicações sujeitas a elevado desgaste em ambientes corrosivos e oxidação ^[31]. Apesar dos benefícios, a utilização do cromo requer especial atenção uma vez que é apontado como sendo o responsável por excesso de porosidade, provocando uma redução da tenacidade e resistência dos produtos sinterizados. Outra desvantagem do cromo é o aumento da temperatura de sinterização, uma vez que a energia de ativação para a sinterização é superior ^[32], por isso as adições de cromo são controladas e combinadas com outros elementos metálicos, como o níquel.

Em relação ao níquel, é um elemento que mereceu especial atenção como alternativa ao cobalto, uma vez que apresenta estrutura e propriedades semelhantes, o parâmetro de rede do níquel CFC (0,352 nm) é apenas ligeiramente inferior ao do cobalto CFC (0,354 nm) ^[28]. As principais diferenças apresentadas entre eles são o fato do cobalto ter permeabilidade magnética superior e uma estrutura metaestável que pode condicionar as propriedades mecânicas do ligante, porque a estrutura de CFC tem coeficiente de encruamento inferior à estrutura HC ^[30].

A substituição total do cobalto por níquel induz uma diminuição da rotura transversa, contudo estas propriedades podem ser melhoradas com pequenas adições de cromo ao WC-Ni ^[32].

Substituições totais ou parciais do ligante cobalto foram já introduzidas a nível industrial com os ligantes Ni, Fe/Co/Ni e Fe/Ni. Atualmente a investigação em ligantes alternativos centra-se em ligas à base de ferro, nomeadamente aço inoxidável e aluminetos de ferro e ligas à base de níquel ^[33]. Como o ligante alternativo investigado (AISI410L) pertence à classe dos aços inoxidáveis (SS), será efetuada uma revisão mais exhaustiva na literatura sobre o sistema WC-SS que será apresentada mais adiante.

2.4.2. Teor de Carbono

O carboneto de tungstênio (α -WC) tem uma tolerância à variação do teor de carbono muito baixa, sendo o teor de carbono estequiométrico =6,13% ponderal. Um ligeiro aumento do teor de carbono produz pequenas partículas de grafite divididas na microestrutura, as quais provocam diminuição da dureza e rotura transversa ^[27]. A presença de carbono livre (grafite), nos compósitos de WC depende da concentração de carbono na mistura inicial, do tipo e teor de ligante metálico e das condições de sinterização ^[34].

Por outro lado, a deficiência de carbono (causada pela descarbonização ao longo do processo) origina a formação de uma fase de carboneto deficitária em carbono. Esta fase reage facilmente com o material da matriz formando carbonetos complexos, fase η (figura 2.5).

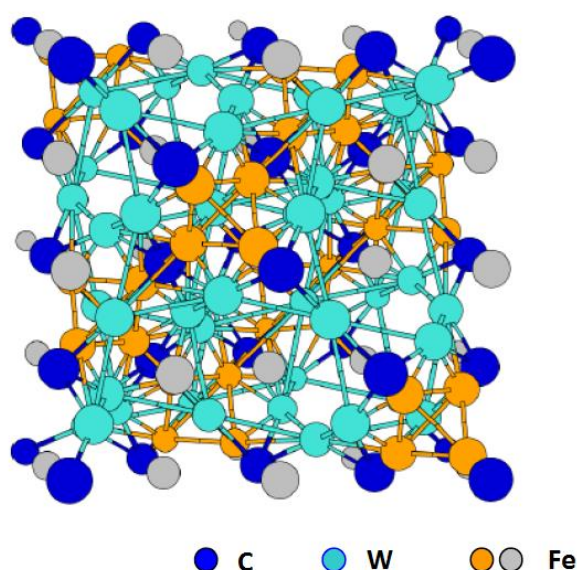


Figura 2. 5 – Estrutura cristalina do $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, adaptada de [11].

Segundo a literatura, podem obter-se dois tipos de fase η : o M_{12}C , que apresenta uma composição constante, e o M_6C que apresenta uma composição variável numa gama de $\text{M}_{3,2}\text{W}_{2,8}\text{C}$ e $\text{M}_2\text{W}_4\text{C}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}$, entre outros). A fase η do tipo M_6C apresenta-se em equilíbrio com a fase líquida, podendo ocorrer nucleação e crescimento da mesma durante o processo de sinterização, segundo Pallock ^[35], a fase M_6C é mais estável a temperatura elevadas do que a fase M_{12}C .

2.4.3. Tamanho de Grão

O controlo do tamanho de grão dos compósitos à base de WC é um parâmetro muito importante, devido à sua influência nas propriedades mecânicas, isto é tamanhos de grão mais finos originam valores mais elevados de dureza, de resistência à rotura transversa e resistência à compressão ^[28].

O tamanho de grão final dos produtos sinterizados pode ser afetado em quase todos os estágios do processo, desde a aquisição do minério à sinterização final [36]. No que respeita à sinterização os parâmetros que interferem no crescimento de grão são: o tempo e temperatura de sinterização, o tipo de atmosfera e composição química de material sinterizado.

A influência da temperatura e do tempo de sinterização no crescimento de grão é determinada pela distribuição granulométrica do pó inicial [36]. Quando se tem uma distribuição uniforme e tamanho médio de partícula superior a 3 μm , o tamanho de grão final é regular, não sendo muito influenciado pelos parâmetros referidos. Por outro lado, quando se tem uma distribuição granulométrica não uniforme, o aumento de temperatura e do tempo de sinterização podem originar crescimento de grão exagerado. A presença de pequenas quantidades de partículas grosseiras de WC no pó inicial, que não tenham sido suficientemente esmagadas no processo de moagem convencional, é referida como uma causa para crescimento anormal de tamanho de grãos de WC [37], durante o estágio de sinterização em presença de fase líquida. Em relação à composição do pó, pequenas variações no conteúdo carbono podem alterar as características da fase líquida e consequentemente, o crescimento de grão durante a sinterização.

2.5. Diagramas de Fases

O conhecimento detalhado dos diagramas de fases é uma ferramenta muito importante para o estudo e desenvolvimento de novas composições de carbonetos cementados, visando obter melhoramento de propriedades mecânicas, ou diferentes propriedades para aplicações com diferentes solicitações. A utilização dos diagramas permite prever quais as fases presentes após a sinterização do compósito e selecionar a gama de temperaturas de sinterização mais adequadas.

Como para o sistema de WC com aço inoxidável AISI 410L não existem diagramas de fases que englobem esta composição, serão abordados todos os diagramas que possuem os elementos principais do aço ferrítico (Fe, Cr) e o WC, para além do diagrama de WC-Co, Para efeitos comparativos.

2.5.1. Sistema W-C-Co

O cobalto tem sido o ligante mais utilizado para produção de compósitos de metal duro, a superioridade evidente do cobalto em relação a outros ligantes deve-se à conjugação da boa molhabilidade no WC, elevada solubilidade à temperatura de sinterização e excelentes propriedades.

Os compactos de WC-Co densificam predominantemente por sinterização em presença de fase líquida, por isso, a temperatura de sinterização selecionada deve ser suficientemente elevada, de modo a promover o aparecimento dessa fase líquida.

Guillermet ^[38] calculou uma secção para o sistema W-C-Co com 10% ponderal de cobalto (figura 2.6), observa-se os pontos **a** e **b** que são considerados os limites mínimo e máximo da região de teores de carbono favoráveis, que logo após a solidificação, irão constituir uma mistura de apenas FCC + WC, assumindo que não existe qualquer segregação.

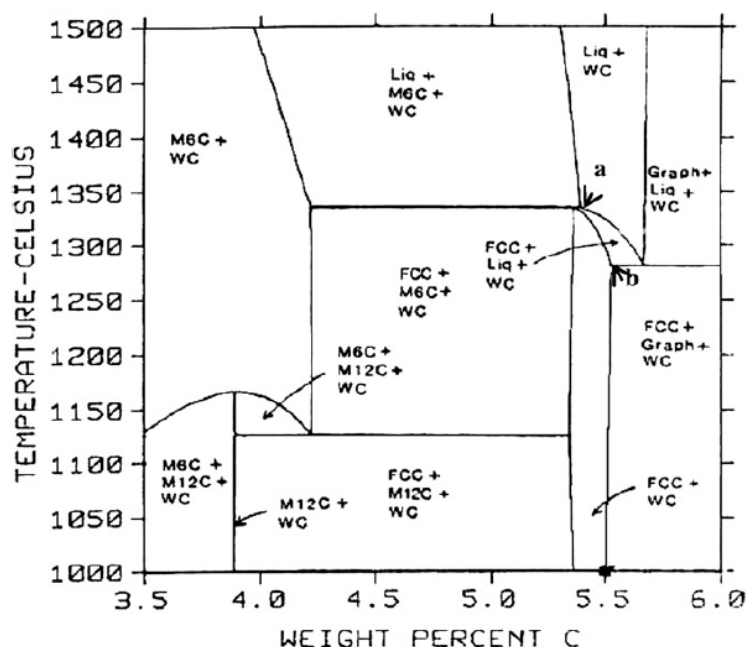


Figura 2. 6 – Secção vertical do sistema W-C-Co, calculada para 10% ponderal de Co. O ponto no eixo da composição representa a composição estequiométrica de WC (5,5% ponderal de C) ^[38].

A solubilidade do WC em cobalto é elevada, mas varia fortemente dependendo da temperatura. A solubilidade de tungsténio em cobalto aumenta com a diminuição do teor de carbono e tem sido relatada a variar, em conformidade, entre 2 e 15% ponderal para cerca de 1250 °C.

2.5.2. Sistema W-C-Fe

O ferro pode apresentar uma estrutura cristalina CCC também conhecido com α -Fe (Ferrite), dissolvendo apenas uma pequena quantidade de carbono (0,021% ponderal a 910 °C). Para temperaturas superiores a 912 e até 1400 °C, o α -Fe sofre uma transição de fase de CCC para CFC, conhecido como γ -Fe (austenite). Esta fase é metálica e não magnética e consegue dissolver mais quantidade de carbono (2,04% ponderal a 1146°C).

O tungsténio já tem vindo a ser utilizado em aços rápidos para aumentar de forma eficiente a dureza e tenacidade, e mantém as propriedades a altas temperaturas geradas em serviço. Outra característica do tungsténio em matriz de ferro é a capacidade de induzir a transformação martensítica durante o ciclo de arrefecimento, o aumento do tungsténio como elemento de endurecimento da matriz transformada reduz as

tensões da martensite, e aumenta o parâmetro de rede da martensite sem alterar o tempo de transformação [39].

O sistema W-C-Fe foi submetido a muitas investigações experimentais e teóricas ao longo dos anos [40,41], forma um eutético ternário a apenas 1143 °C, que representa um ponto favorável em relação ao cobalto que tem temperatura de eutético a 1320 °C, contudo o ferro tem solubilidade inferior [42]. A solubilidade do ferro em WC é bastante limitada cerca de 0,6% ponderal a 1250 °C.

A quantidade de ligante de ferro com interesse para a investigação de ligantes alternativos no metal duro centra-se entre 4 e 20% ponderal. Guillermet [43] calculou uma secção para o sistema W-C-Fe com 10% ponderal de ferro (figura 2.2). Por outro lado, o cálculo sugere que o efeito favorável da adição do ferro diminui a temperatura de aparecimento de fase líquida, no entanto induz uma redução desfavorável da largura da região a e b (figura 2.2).

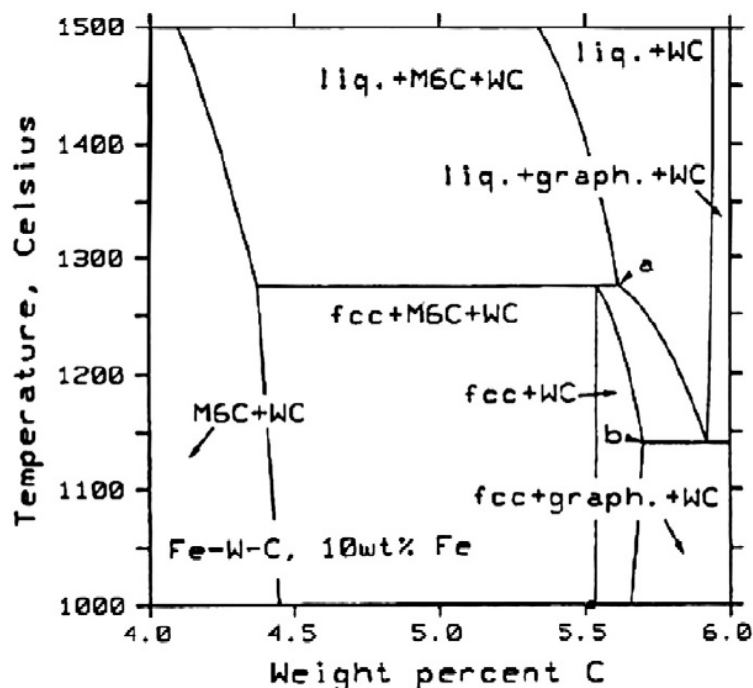


Figura 2. 7 – Secção vertical do sistema W-C-Fe, calculada para 10% ponderal de Fe. O ponto no eixo da composição representa a composição estequiométrica de WC (5,5% ponderal de C) [43].

Quatro fases de carbonetos ternários foram relatadas no sistema WC-Fe, são elas M_4C , M_6C , $M_{23}C$ e $M_{12}C$. Contudo, somente a fase M_6C tem sido estudada sob a forma de controlo das condições experimentais. O carboneto M_6C tem muitos isomorfos entre os carbonetos ternários e contém pelo menos dois átomos metais. A sua formação é favorecida pela adição de elementos carborígenos.

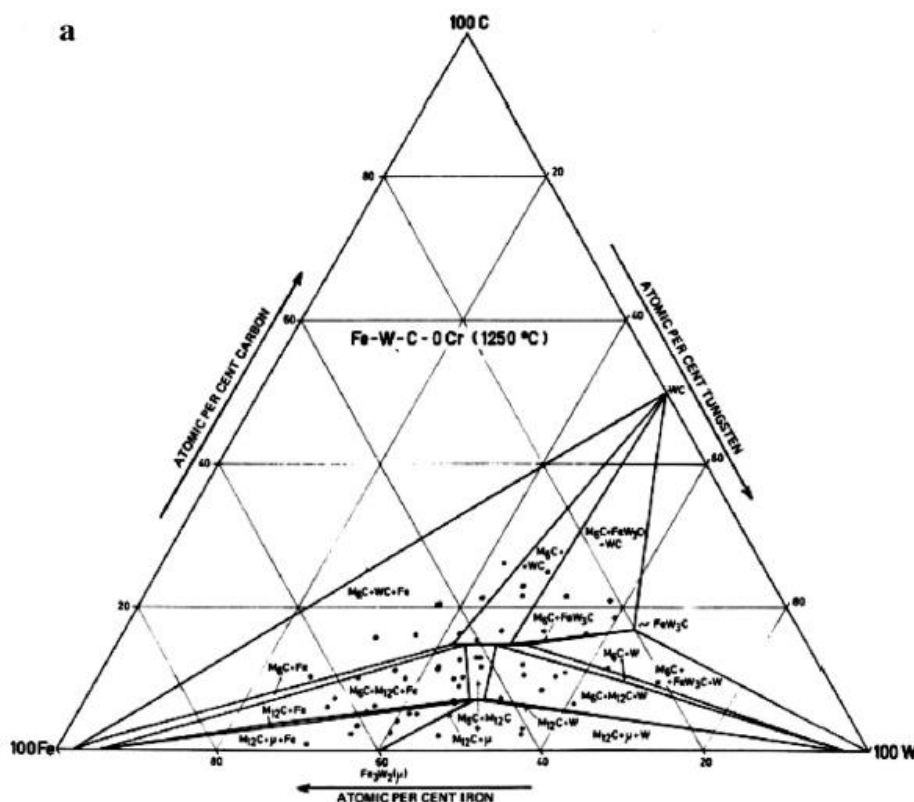
Na sinterização de um compósito de WC ligado com 10% ponderal de ferro pode ser possível obter duas fases, WC e fase líquida se a temperatura for superior a 1400 °C. No entanto, durante o arrefecimento a passagem pelo campo trifásico WC+ M_6C +Fe (CFC) é inevitável formando-se a fase η que vai causar fragilização do material. A adição de carbono livre nas composições de WC-Fe excedendo a quantidade necessária para o WC, pode inibir a formação de fase η [44].

2.5.3. Sistema W-C-Cr-Fe

Existe ainda relativamente pouca informação experimental disponível sobre este sistema quaternário W-C-Cr-Fe na bibliografia. O primeiro diagrama quaternário do sistema de WC-Cr-Fe foi apresentada por Goldschmidt ^[45], e verificou que apenas um carboneto não aparecia em nenhum dos diagramas binários. O carboneto M_6C ternário, também estável no sistema W-C-Fe, demonstrou limite de solubilidade sólida para o cromo. O diagrama também indica que todo o Cr existente no carboneto $Cr_{23}C_6$ pode ser substituído por Fe e por algum W para atingir a composição $Fe_{21}W_2C_6$ ^[46].

Bergström ^[47] construiu secções isotérmicas à temperatura de 1250 °C para o diagrama ternário W-C-Fe com adição de teores fixos entre 0 e 10% ponderal de Cr (figura 2.8). Foi estudada a região do diagrama onde se verificou existência da fase M_6C , nas quais foram encontrados carbonetos coexistentes, $M_{12}C$ e M_4C , que também são encontrados no diagrama W-C-Fe. Em relação aos carbonetos M_6C e $M_{12}C$ apresentam solubilidade em Cr de 8 e 4% at, respetivamente a 1250 °C. A solubilidade máxima dos restantes elementos, Fe e W, em Cr é de 10 e 2%.

A secção isoplela de W-C-Fe-2Cr (figura 2.8b) contém as mesmas regiões da isoplela W-C-Fe-0Cr (figura 2.8a), uma vez que nenhuma das fases à exceção do WC tem limite de solubilidade em Cr abaixo desta secção. A isoplela do W-C-Fe-10Cr (figura 2.8c) está posicionada acima da solubilidade máxima do Cr em todas as fases. O máximo de solubilidade do Cr em Fe encontra-se a este nível. O que implica que o tetraedro das quatro-fases $M_6C + M_{12}C + \mu(Fe_3W_2) + Fe$, o volume das três-fases, $M_6C + M_{12}C + Fe$, e os volumes das duas-fases $M_6C + Fe$ e $M_{12}C + Fe$ contactam a secção apenas num canto ^[46] (figura 2.8).



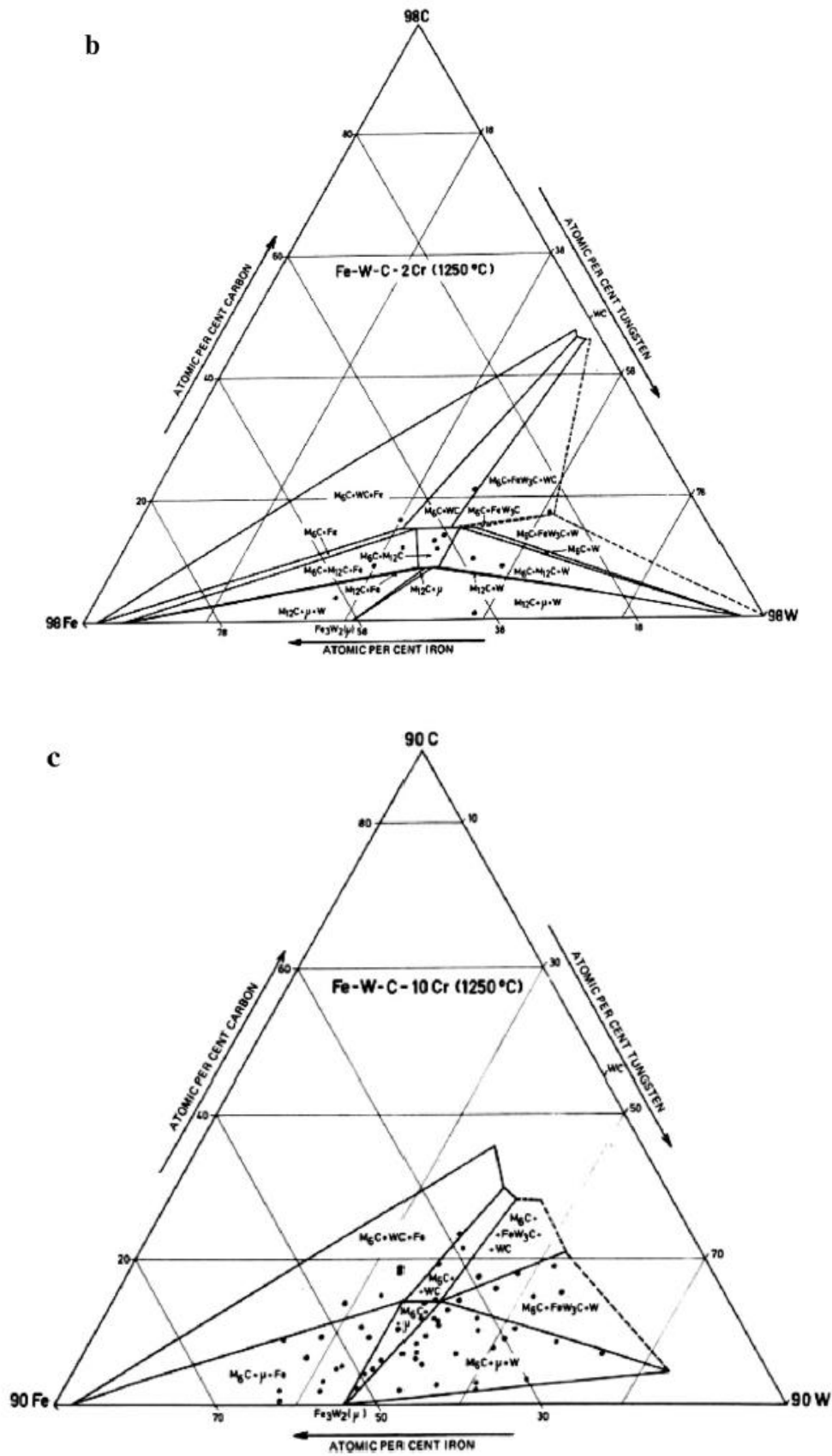


Figura 2. 8 – Os diagramas representam as seguintes secções isotérmicas a 1250 °C: a. Fe-W-C-0Cr, b. Fe-W-C-2Cr c. Fe-W-C-10Cr ^[47].

2.6. Processamento

Os compósitos de metal duro são processados por cinco etapas distintas: a produção das matérias-primas em pós, moagem e homogeneização, granulação, prensagem e sinterização como apresenta na figura 2.9.

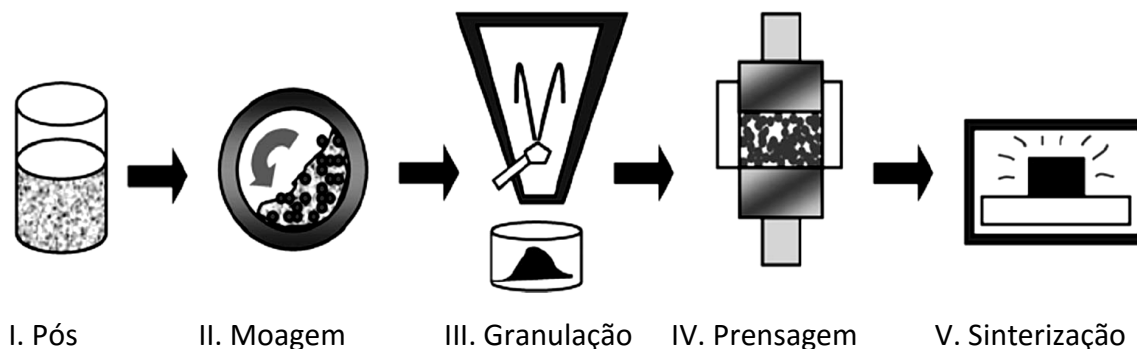


Figura 2. 9 – Principais etapas na produção de metal duro.

Depois da seleção dos pós, ocorre a moagem e homogeneização realizada normalmente em meio húmido em moinho de bolas. O principal propósito da moagem em meio húmido é produzir uma suspensão suficientemente homogênea de ligante com os pós de carboneto de tungstênio. De forma a facilitar o processo de prensagem é adicionado à mistura um lubrificante tipo parafina.

A granulação dos pós pode ser feita por atomização da suspensão misturada, permitindo simultaneamente funcionar como etapa de secagem dos pós.

Na etapa de prensagem os pós são compactados e conformados para serem posteriormente maquinados e sinterizados. A prensagem pode ser de três formas: prensagem uniaxial, prensagem isostática a frio (CIP) e prensagem monoestática (*dry bag*).

A prensagem uniaxial é efetuada em prensa mecânicas ou hidráulicas nas quais a pressão pode variar entre 50 e 150 MPa, sendo aplicada unidireccionalmente ^[48].

Na prensagem isostática a frio a pressão é aplicada em todas as direções, o que confere aos prensados compactações mais uniformes.

A prensagem monostática, mais conhecida por *dry-bag*, é uma variante da prensagem isostática a frio, indicada para a produção de grandes séries de peças pequenas com geometria cilíndrica.

Após a prensagem os compactos são sinterizados a temperaturas entre 1350 e 1600°C utilizando fornos de vácuo. O processo de sinterização de compósitos de metal duro envolve, normalmente a combinação de sinterização no estado sólido e estado líquido, devido à presença de um ponto eutético no sistema WC-ligante (sinterização no estado líquido).

Na figura 2.10 está representado um esquema com as alterações microestruturais durante a sinterização.

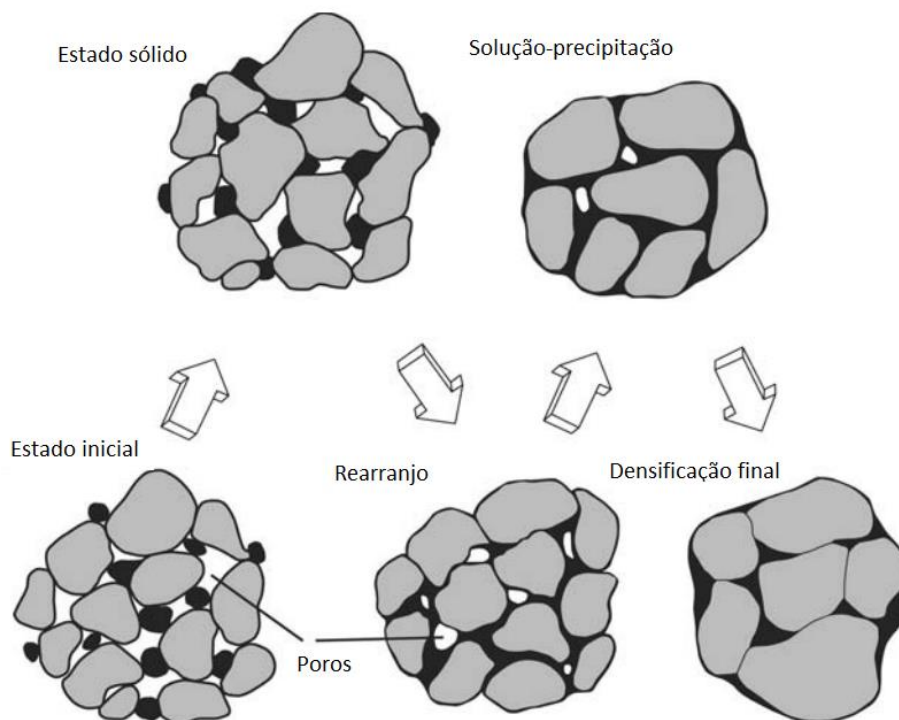


Figura 2. 10 – Evolução da microestrutura durante a sinterização ^[49].

A sinterização no estado sólido ocorre abaixo da temperatura de eutético (1310 °C para o sistema WC-Co). O transporte de matéria pode ocorrer pela difusão em superfície e por rearranjo das partículas diminuindo a porosidade.

A sinterização no estado líquido ocorre acima da temperatura de eutético, considerando que o ângulo de contato entre líquido e fase sólida permite a sinterização. Com a formação da fase líquida, a superfície das partículas é molhada e o líquido espalha-se através dos poros existentes, promovendo o rearranjo das partículas por deslizamentos para um melhor empacotamento. Para compósitos com elevados teor de ligante, havendo fase líquida suficiente e se a molhabilidade for boa este mecanismo pode ser suficiente para obter total densificação ^[50].

Depois do rearranjo das partículas ocorre o mecanismo de solução-precipitação, que produz densificação por formas distintas:

- Aumento do volume da fase líquida: quando a fase líquida se forma dissolve átomos de fase sólida aumentando o seu volume, o que influencia a intensidade de densificação.
- Mudança de forma das partículas: o processo de solução-precipitação altera a forma das partículas, verificando-se que as partículas em contato ficam achatadas de modo a aumentar a área de contato entre elas, aumentando o empacotamento.

2.7. Investigação de Ligantes Alternativos de Aço Inoxidável

O aço inoxidável é uma das alternativas possíveis para substituir o ligante de cobalto em metal duro, havendo já vários estudos realizados utilizando aços inoxidáveis austeníticos, por Farooq ^[51] com o AISI 316 e por Marques ^[2,3] com o AISI 304L, usando processamento convencional.

Farooq foi o primeiro a estudar o aço inoxidável como ligante em carbonetos de WC, usando várias percentagens do aço inoxidável AISI 316 (16-18% Cr, 10-14% Ni, 2% Mn, 1% Si).

Mais recentemente foram realizados estudos com aço inoxidável AISI 304L (19%Cr, 10% Ni) por Marques, revelando o comportamento durante a sinterização em vazio (figura 2.11). Verificou-se que a sinterização deste compósito ocorre em 3 estágios diferentes: estágio I abaixo da temperatura de eutético, sinterização no estado sólido; estágio II acima da temperatura de eutético com densificação rápida por fluxo viscoso; estágio III dominado por mecanismos de solução-precipitação.

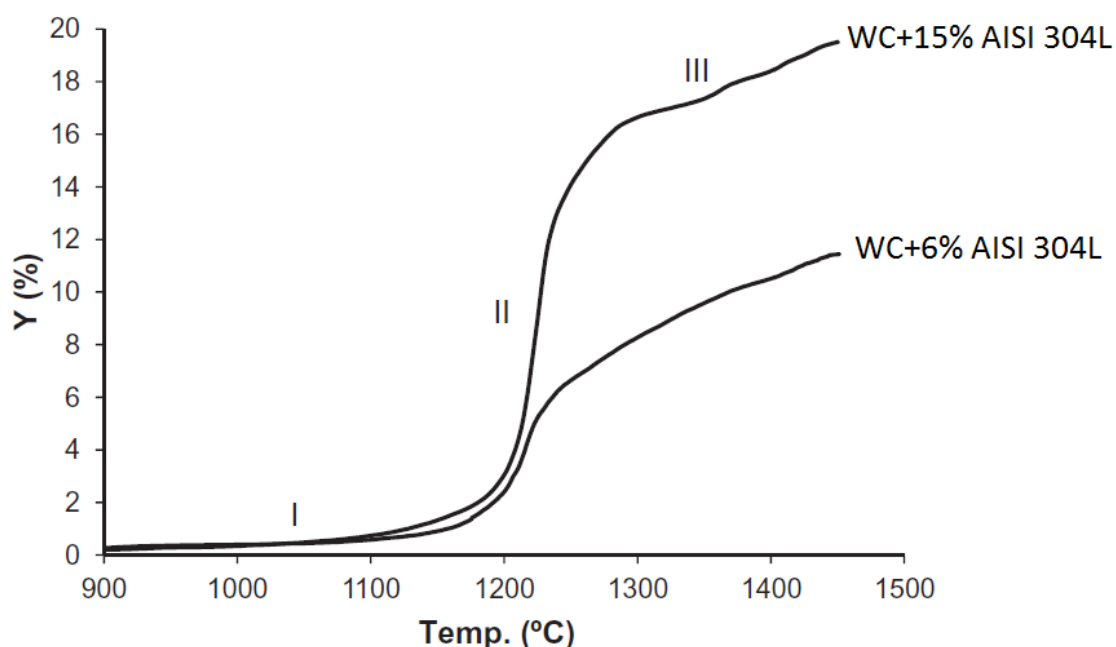


Figura 2. 11 – Retração linear vs. Temperatura para compósitos de WC-AISI 304L, com velocidade de aquecimento constante de 5 °C/min ^[2].

Outra característica importante confirmada por Marques ^[2] foi a dependência da quantidade de ligante na retração, quanto maior o teor de ligante maior a retração obtida. A presença de uma quantidade de ligante superior aumenta a quantidade de fase líquida a temperaturas acima do eutético e consequentemente com maior fluxo viscoso aumenta a retração.

No que respeita à formação de fases no sistema WC-SS (SS - aço inoxidável) após sinterização foram identificadas três fases diferentes, WC, Fe (γ) e M₆C. A formação da fase M₆C é esperada para composições com ligante rico em ferro, uma vez que está previsto no diagrama de fases (figura 2.2). A formação de fase η ocorre durante o aquecimento na sinterização no estado sólido, a temperaturas superiores a 750 °C,

antes do aparecimento de fase líquida [52]. No entanto, alguma fase é dissolvida com a formação de fase líquida, a temperaturas próximas de 1200 °C, promovendo a retração através de fluxo viscoso, tal como apresenta as curvas da figura 2.6. Durante o arrefecimento espera-se que ocorra precipitação de M_6C a partir da fase líquida [52].

A dureza e tenacidade à fratura são propriedades mecânicas muito importantes nos compósitos de metal duro. Outras propriedades mecânicas como resistência à flexão, resistência ao desgaste ou resistência ao impacto estão relacionados com dureza e tenacidade à fratura [53].

A tabela 2.4 resume algumas das propriedades mecânicas e microestruturais, de metal duro usando aços inoxidáveis com diferentes teores. É também apresentada uma composição com ligante cobalto para comparação.

Tabela 2. 4 – Propriedades de compósitos de WC na gama micro e submicrométrica.

Ligante	Ligante		G (μm)	HV30 (kgf. mm^{-2})	K_{IC} ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	% η	Ref.
	%pond.	%vol.					
AISI 304L	6	11,5	3	1596	9,5	0	[1,2]
	8	15	3,2	1461	9,9	1,3	
	10	18,4	2,5	1408	10,9	1,3	
	12	21,7	2,8	1360	12,8	8	
	15	26,3	3,3	1152	13,7	12	
AISI 316	6	11,5	4,1	1458	10,6	n.d.	[51]
	9	16,7	4,5	1398	11,4	n.d.	
	12	21,7	5,1	1301	12,9	n.d.	
	15	26,3	5,4	1100	15,5	n.d.	
Cobalto	6	10	2,2	1600	8,8	0	[15]
			0,7	2150	8,8	0	
	10	16,5	2,2	1300	11	0	
			0,7	2000	8,8	0	
	15	24	2,2	1150	14	0	
			0,7	1850	10,8	0	

G-tamanho médio grã; HV30- dureza; K_{IC} -tenacidade à fratura; n.d.- não determinado;

O aço inoxidável AISI 304 já foi amplamente estudado, havendo publicações recentes sobre o comportamento de corrosão e propriedades mecânicas. O estudo do comportamento mecânico foi feito para amostras com e sem adição de carbono, sendo feito uma avaliação alargada das propriedades mecânicas. Os valores médios do módulo de rutura transversa nos compósitos WC-AISI 304 são mais baixos do que os reportados em compósitos equivalentes de cobalto, no entanto verifica-se um aumento significativo quando se reduz a formação de fase η por adição de carbono [3]. O comportamento de corrosão do WC ligado com o aço inoxidável AISI 340 em comparação com WC-Co com tamanho de grão e conteúdo de ligante semelhante foi investigado utilizando técnicas eletroquímicas, e observa-se um comportamento de corrosão muito próximo nos dois sistemas [54].

3. Processamento experimental

Este capítulo descreve detalhadamente os materiais e metodologias usados segundo a seguinte ordem:

- Apresentação e caracterização dos materiais de partida.
- Otimização das condições moagem, prensagem e sinterização.
- Caracterização cristalográfica, morfológica, química e mecânica das amostras.

3.1. Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizados dois pós principais, carboneto de tungstênio (WC) e aço inoxidável (SS) AISI 410L. O pó de WC foi fornecido pela empresa DURIT, Metalurgia Portuguesa, Lda., localizada em Albergaria-a-Velha, enquanto o pó de aço foi fornecido pela empresa Sandvik. A tabela 3.1 apresentada as principais propriedades destes pós:

Tabela 3. 1 – Propriedades dos materiais de partida.

	WC ^[19]	AISI 410L ^[26]
Composição química (% pond.)	93,87 (W); 6,13 (C)	bal. (Fe); 13,5 (Cr); 0,018(C)
Tamanho médio de partícula (μm)	1	10,6
Densidade (g.cm⁻³)	15,6	7,73
Temperatura de fusão (°C)	2785	1460
Módulo de Elasticidade (GPa)	696	220
Dureza (HV)	2200	183
Resistência à tração (MPa)	345	400-600
Coefficiente de expansão térmica (20-100°C)(*10⁻⁶K⁻¹)	5,2	11

3.2. Processamento das Composições

O processamento das composições pode ser dividido em quatro etapas, isto é homogeneização, conformação, sinterização e HIP (prensagem isostática a quente), que serão descritas detalhadamente.

Para investigar as composições de WC+SS foram selecionadas percentagens de ligante variáveis entre 6 e 15% ponderal (tabela 3.2). Tendo sido escolhida a composição de 10% SS para estudar o seu comportamento com a variação do teor de carbono, entre 0 e 1% ponderal.

Na tabela 3.2 estão representadas as composições em percentagem ponderal e percentagem volúmica.

Tabela 3. 2 – Composições nominais das amostras.

Composições	WC		SS		C	
	%pond.	%vol.	%pond.	%vol.	%pond.	%vol.
WC6SS	94	88,5	6	11,5	-	-
WC8SS	92	85	8	15	-	-
WC10SS	90	81,6	10	18,4	-	-
WC12SS	88	78,3	12	21,7	-	-
WC15SS	85	73,7	15	26,3	-	-
WC10SS0.5C	89,5	79,1	10	17,9	0,5	3
WC10SS1C	89	76,8	10	17,3	1	5,9

3.2.1. Moagem/ Homogeneização

A moagem é a primeira etapa do processo, tendo com objetivo a homogeneização das composições. A homogeneização dos pós é feita em meio húmido, usando como solvente o álcool isopropílico.

Primeiro são colocadas as respectivas quantidades dos pós de WC e aço inoxidável numa cuba de aço (total de 50 g), juntamente com bolas de metal duro (WC-Co / 150 g e Ø entre 6 e 10 mm), e apenas no final se adiciona o álcool isopropílico (60 ml), devendo a suspensão representar 50% do volume da cuba. A moagem é realizada num moinho planetário que realiza movimentos de rotação e translação. Os pós apresentam granulometrias distintas, portanto com o objetivo de maximizar a homogeneidade da mistura definiu-se um período de moagem de 30 horas, fazendo uma paragem ao fim de 24 horas para se adicionar 1,5% ponderal de parafina subtendo a suspensão a mais 6 horas de moagem para dispersar a parafina.

A adição de parafina tem como objetivo facilitar o processo de prensagem, uma vez que como os pós de WC apresentam elevada dureza e baixa ductilidade e como consequência são difíceis de conformar, funcionando a parafina como um ligante de conformação.

Após a mistura é feita a secagem da suspensão com auxílio do equipamento Rotavapor com aplicação de vácuo (utilização de sucção de torneira de água). Este método consiste em mergulhar a suspensão, dentro de um balão em rotação, num banho térmico de temperatura igual ou superior à temperatura de evaporação do solvente utilizado (neste caso aplicou-se 95 °C). O vácuo é aplicado para minimizar a descarbonização do WC e oxidação dos pós.

Após a secagem é feita a desagregação e peneiração dos pós num peneiro de abertura de malha de 63 µm.

3.2.2. Conformação

A conformação do pó é uma etapa importante do processamento, portanto para verificar o comportamento do pó à conformação, foram efetuados ensaios de prensagem para verificar a pressão mais adequada.

As diferentes composições foram prensadas uniaxialmente numa *Prensa Hidráulica CARTER Laboratory Press – Model C* com geometria cilíndrica com 10 mm de diâmetro, a uma pressão de 190 MPa durante 60 segundos. Estas condições foram estabelecidas após ensaios de prensagem com pressões variáveis entre 90 e 250 MPa.

Após a prensagem uniaxial procedeu-se à prensagem isostática a frio (CIP – Cold isostatic pressing) a uma pressão de 330 MPa durante 15 minutos, de forma a incrementar a compactação das amostras. A escolha destas condições foi selecionada com base em trabalho anteriormente realizados ^[11].

3.2.3. Sinterização

Das quatro etapas esta é possivelmente a mais importante, devido ao número de variáveis, nomeadamente atmosfera de sinterização (pressão de vazio), velocidade de aquecimento, tempo e temperatura de patamar.

As amostras foram sinterizadas num forno de *SUPER-KANTAL* (temperatura máxima 1650 °C) tubular e vertical da *Termolab*, com um controlador PID da *Eurotherm*. Este forno foi equipado com um sistema de vazio (*Criolab*, Equipamento Criogénico e de Laboratório, Lda), que é constituído por uma bomba de vazio primário, um medidor de pressão 917 Pirani, válvula de agulha da *ALCATEL*, tubos de ligação e todo o restante sistema de tubos, tampas em latão e O’rings da *ALCATEL*. Optou-se pela utilização de um cadinho de grafite de forma a diminuir a descarbonização das amostras durante a sinterização. O forno e todo o sistema de vazio referido anteriormente estão representados esquematicamente na figura 3.1.

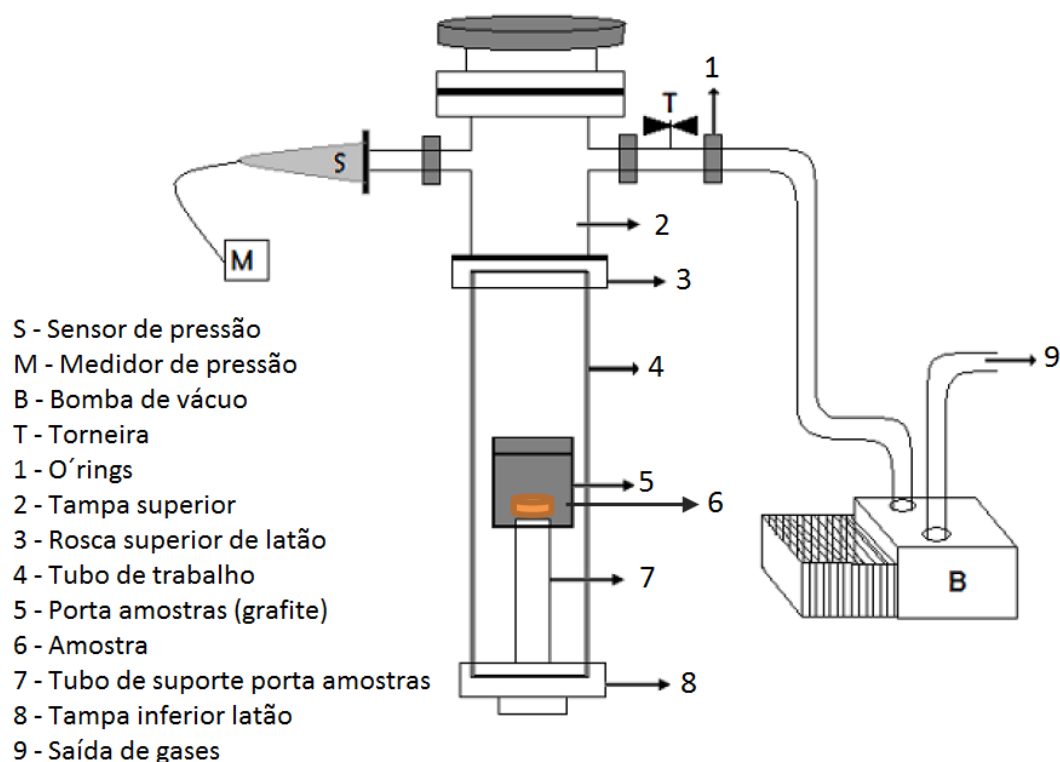


Figura 3. 1 – Esquema do interior do forno e circuito de vácuo, adaptada de [11].

Foi necessário efetuar vários ensaios de sinterização para controlar os parâmetros de sinterização, tal com a verificação de todas ligações, para detetar eventuais entradas de ar, de forma a poder obter as condições de vácuo desejadas.

O nível de vácuo durante a sinterização situou-se entre 20 e 30 Pa e a temperatura de sinterização numa gama de 1350 e 1500 °C, adaptada consoante o conteúdo de ligante da composição. Na tabela 3.3 sumarizam-se os ciclos térmicos de sinterização usados e condições aplicadas.

Tabela 3. 3 – Condições de sinterização.

Velocidade de aquecimento	10 °C/min
Temperatura máxima	1350 – 1500 °C
Tempo de sinterização (Patamar)	120 min
Pressão de vácuo	20 – 30 Pa

A velocidade de arrefecimento do forno foi de aproximadamente 10 °C/min até 800 °C, sendo o arrefecimento posterior equivalente ao arrefecimento natural do forno até à temperatura ambiente.

3.2.4. Prensagem Isostática a Quente (HIP)

A prensagem isostática a quente é um método tipicamente utilizado em pulverometalurgia para densificar as peças com porosidades igual ou superior a 5%, ou seja eliminar a porosidade fechada e obter compactos bem densificados.

A etapa de HIP foi realizada na empresa Durit a 1400 °C a uma pressão de 60 MPa, num ciclo com duração de 9 horas.

3.3. Análise do Tamanho de Partícula

O tamanho médio de partícula dos pós moídos foi determinado através de difração laser (DLS) com recurso ao equipamento *Zetasizer Nano Zs – Malvern Instruments*. As suspensões foram preparadas com 0,02% ponderal de pó, aplicando 15 minutos de ultra-sons. Testou-se 3 meios diferentes de suspensão (água e etilenoglicol), como não foi detetada diferença significativa nos resultados obtidos, optou-se por utilizar água nos estudos posteriores [55].

3.4. Determinação de Densidade

A densidade aparente das amostras compactadas foi determinada geometricamente e pelo método de Arquimedes em água para amostras sinterizadas com densidade superior a 95%. Para calcular a densidade relativa foi necessário determinar a densidade teórica de cada composição segundo a equação:

$$d_{teórica} = \frac{1}{\sum(\frac{W_i}{r_i})} \quad (1)$$

sendo W_i a concentração das fases constituintes em percentagem ponderal e r_i a densidade teórica de cada fase. Tendo em conta a equação 1 calculou-se a densidade teórica dos pós para cada composição nominal e os resultados são apresentados na tabela 3.4.

Tabela 3. 4 – Densidade teórica das composições.

Composições	%Ligante	$d_{teórica}$ (g.cm ⁻³)
WC6SS	6	14,70
WC8SS	8	14,43
WC10SS	10	14,17
WC12SS	12	13,91
WC15SS	15	13,55

3.5. Análise Dilatométrica

Para investigar o processo de sinterização e estabelecer mais facilmente as condições de sinterização foram efetuadas análises dilatométricas nas composições WC6SS, WC10SS e WC15SS. As amostras preparadas para a dilatometria, apresentam secção quadrada 3,5 x 3,5 mm com altura de 14 mm, conformadas nas mesmas condições das amostras cilíndricas. Os ensaios foram realizados num dilatômetro artesanal constituído por elementos em grafite (tubo, vareta, porta-amostras), com sistema de vazio acoplado.

A retração (y) foi registada a partir da temperatura ambiente até 1450 °C, com velocidade de aquecimento de 5 °C/min, aplicando pressão de vazio de 1 Pa.

A variáveis de retração (y), densidade relativa (ρ) e velocidade de densificação ($d\rho/dt$), estão representadas através das equações 2, 3 e 4, respetivamente:

$$y = \Delta l / l_0 \quad (2)$$

$$\rho = \frac{\rho_0}{(1-y)^3} \quad (3)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\rho_0}{(1-y)^4} \frac{dy}{dt} \quad (4)$$

3.6. Caraterização Cristalográfica

A caraterização cristalográfica das amostras foi feita de forma qualitativa e semi-quantitativa utilizando a difração de raios-X (DRX) e a análise de Rietveld, respetivamente. A técnica de DRX foi usada para determinar as fases presentes nas amostras antes e depois de sinterizadas. A análise de Rietveld foi usada para estimar a percentagem das fases nas amostras sinterizadas.

3.6.1. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi o principal método usado para investigar a estrutura das fases cristalinas presentes nos pós misturados e sinterizados. Segundo a lei de Bragg, quando um feixe de raios-X incide um cristal e interceta uma família de planos paralelos entre si (figura 3.2), e separados por uma distância d , ocorre uma interferência construtiva entre os raios difratados. A lei de Bragg está representada através da equação:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

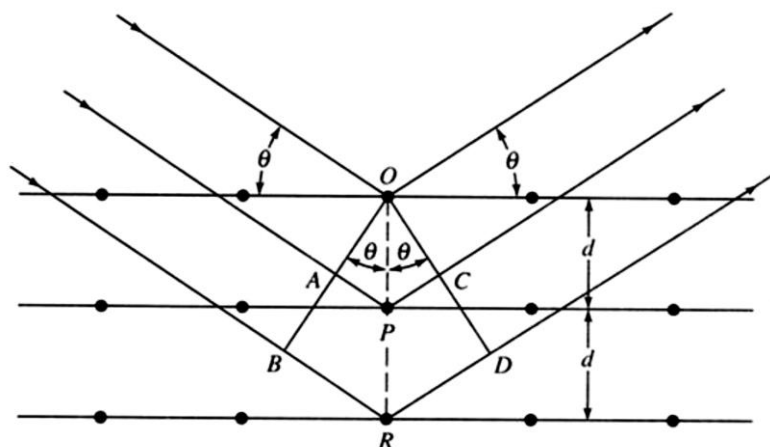


Figura 3. 2 – Relação entre a lei de Bragg e difração de raios-X.

Quando o material é exposto ao raios-X de um comprimento de onda específico, as camadas atômicas difratam os raios reproduzem um padrão de picos característicos da estrutura cristalina do material.

Neste trabalho as medidas de DRX foram realizadas à temperatura ambiente no equipamento difratômetro de raios-X (*Rigaku*, $\text{CuK}\alpha$ radiation). As análises foram realizadas na forma de pó, com varrimento entre 10 e 80°, velocidade de goniômetro de 3 °/min e modo de varrimento contínuo. A ampola é de cobre com comprimento de onda da radiação $\lambda_{\text{Cu}}=1,54056 \text{ \AA}$.

3.6.2. Análise Semi-quantitativa (Rietveld)

O método de rietveld é uma análise semi-quantitativa, feita através de um software de análise estrutural geral denominado Panalytical. Este método consiste no refinamento do difratograma para cálculo de fases em percentagem ponderal, baseado na comparação do padrão de difração de raios-X observado com um padrão calculado dos parâmetros de rede das fases existentes (através de valores teóricos).

O refinamento de Rietveld é feito utilizando o método dos mínimos quadrados para redefinir os perfis teóricos, até que sejam o mais semelhante possível com o difratograma experimental. Existem diferentes índices para avaliar a qualidade do ajuste, como por exemplo o índice Rwp, sendo que quando o valor de Rwp for menor, melhor será a qualidade de ajuste.

3.7. Caraterização Microestrutural

3.7.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM - Scanning Electron Microscope) é largamente utilizada para análise da microestrutura dos materiais, permitindo obter imagens de alto contraste topográfico usando eletrões secundários. O equipamento SEM utilizado foi o *Hitachi SU-70*, tem potencial de aceleração de eletrões de 30 kV, e resolução de 1 nm a 15 kV. Possui ainda detetores de dispersão de energia de raios-X (EDS) e de eletrões retrodifundidos (EBSD).

Para analisar a microestrutura das amostras, fez-se o embutimento em resina termoendurecível para facilitar o manuseamento das amostras durante o processo de polimento. As amostras foram polidas usando as lixas granulometria de 220, 480, 600, 1200, durante 30 minutos cada. Seguidamente, foram polidas em panos de polimento (Microcloth, Struers) com pastas de diamante de 15, 6, 1 e $\frac{1}{4}$ μm durante 30 minutos, com pequenas interrupções para verificar a superfície polida no microscópio ótico.

3.7.2. Microporosidade

A porosidade é classificada de acordo com a norma ISO 4505, através da análise metalográfica de superfícies polidas do metal duro por microscopia ótica, com ampliação de 100 e 200x. A porosidade é classificada pela dimensão dos poros, sendo de tipo A quando a dimensão dos poros é inferior a 10 μm , e de tipo B quando está compreendida entre 10 e 25 μm . A porosidade de tipo A e B aparece sob forma de pequenos pontos ^[56].

3.8. Caraterização Química

3.8.1. Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)

A técnica de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) é um sistema de microanálise por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (*Bruker QUANTAX 400*). Como já referido o EDS é uma técnica acoplada ao SEM, e permite obter rápidas semi-quantificações da amostra, com elevada sensibilidade na ordem dos 1000 ppm, no entanto tem baixa precisão de baixa densidade, como o carbono e oxigénio.

3.8.2. Difração de Eletrões Retrodifundidos (EBSD)

Difração de eletrões retrodifundidos (EBSD – Electron Backscatter Diffraction) é uma técnica acoplada ao SEM que fornece informações sobre a orientação cristalográfica a partir de materiais cristalinos. Isto é obtido através da análise da reflexão de eletrões característicos de determinadas estruturas cristalinas [57].

Os resultados de EBSD foram adquiridos usando o software *ESPRIT Crystalign*, na figura 3.3 está representado o sistema de EBSD (*Bruker e-Flash*).

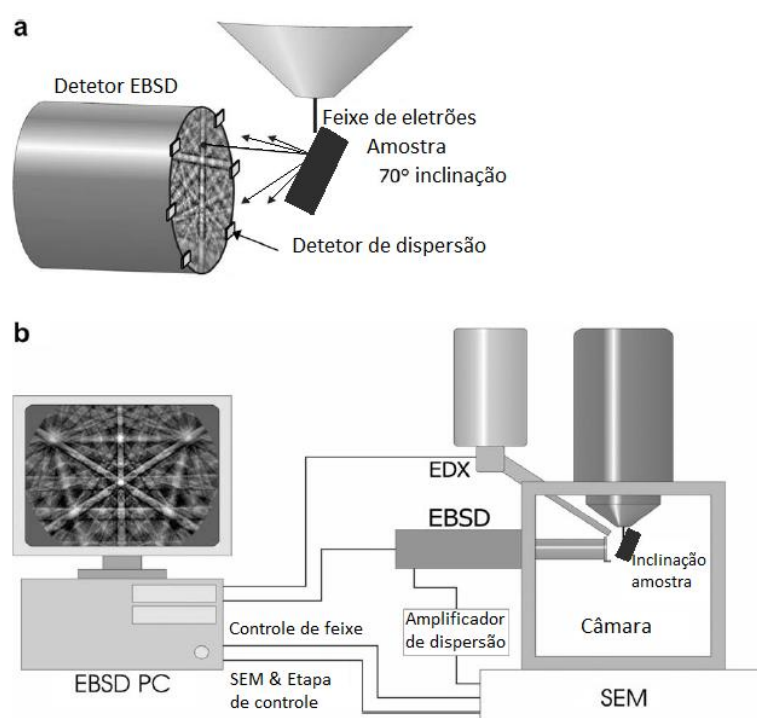


Figura 3. 3 – Sistema EBSD, a inclinação da amostra e b todo o sistema, adaptado de [58].

A preparação das amostras foi a mesma efetuada na análise de SEM, tipicamente a fase final do polimento é feita com sílica coloidal durante 30 minutos, no entanto pode ser substituída por fazendo um polimento suave usando pano de polimento (Microcloth, Struers) com pasta de diamante de $\frac{1}{4}$ μm durante 30 minutos. Esta técnica pode dar o acabamento adequado às amostras para análise de EBSD, mas muitas vezes é difícil identificar a orientação cristalográfica da fase ligante, sendo uma fase dútil é difícil remover os danos de polimento [58].

Foram feitas análises de EBSD para as amostras de WC10SS e WC10SS1C, sob as condições apresentadas na tabela 3.5.

Tabela 3. 5 – Condições de aquisição de EBSD.

	WC10SS	WC10SS1C
Tamanho total mapa (μm^2)	3093	
Resolução EBSD	800x600	
Tempo de medição (h)	3:56:01	3:57:10
Tempo de exposição (ms)	33	
Inclinação do detetor	0,18°	0,05°
Tensão (kV)	20	

3.9. Caraterização Mecânica

3.9.1. Dureza

A dureza foi medida através do método de indentação de Vickers, em amostras sinterizadas e após polimento da superfície. Os ensaios de dureza foram efetuados aplicando uma força indentação de 294,2 N (HV30), no equipamento *Zwick/Roell ZHU*. Em cada amostra foram feitas 5 medidas, com as quais se fez o cálculo da respetiva dureza (HV30) usando a equação 6 [59].

$$HV_{30} = \frac{1.8544P}{\left[(d_1+d_2)/2\right]^2} \quad (6)$$

onde, P é a carga aplicada (Kgf), d_1 e d_2 são as diagonais da indentação (mm).

As diagonais foram medidas com o programa de processamento de imagem (*ImageJ*), com imagem obtidas no SEM.

3.9.2. Tenacidade à Fratura

A tenacidade é uma medida de quantidade de energia que um material pode absorver antes da fraturar, denominada de fator de tensão crítica (K_{IC}) que indica a resistência do material à fratura na presença de fissuras.

A tenacidade foi medida aplicando o método de Palmqvist, com base nas fissuras criadas pela indentação no ensaio de dureza, calculado através do comprimento total das fissuras provenientes dos quatro cantos da indentação. Existem vários métodos para medir a resistência Palmqvist e neste trabalho foi utilizada a expressão desenvolvida por Ponton [60] (equação 7):

$$K_{IC} = 0.087\sqrt{H} \sqrt{W_G} \quad (7)$$

onde, H é a dureza, ($W_G=P/L_t$) P é a carga aplicada (kgf) e L_t é o comprimento total das fissuras (m).

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo do trabalho serão apresentados os resultados e é feita a sua discussão crítica de modo a obter a sua compreensão em confronto com o estado da arte e poder retirar conclusões e tópicos a explorar melhor em trabalhos futuros.

4.1. Moagem/Homogeneização

Foram processadas composições de compósito WC-SS com os pós de precursores de WC e aço com as características apresentadas na tabela 4.1 do procedimento experimental. Foram preparadas várias composições de WC-SS com teores variáveis de ligante SS entre 6 e 15 % ponderal, correspondentes a teores volúmicos entre 12 e 27%, conforme apresentado na tabela 4.1.

Tabela 4. 1 – Propriedades dos materiais de partida.

	WC	AISI 410L
Composição química (% pond.)	93.87 (W), 6.13 (C)	bal. (Fe), 13.5 (Cr), 0.018(C)
Fase (DRX)	α -WC	α -Fe
Tamanho médio de partícula (μm)	1	10.6
Densidade (g.cm^{-3})	15.6	7.73
Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	2785	1460
Módulo de Elasticidade (GPa)	696	220
Dureza (HV)	2200	183
Resistência à tração (MPa)	345	400-600
Coefficiente de expansão térmica ($20\text{-}100^{\circ}\text{C}$)($\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$)	5.2	11

As características dos pós após a moagem foram analisadas na composição de WC10SS (10% ponderal de SS). Foram efetuadas análises de DRX, SEM/EDS e distribuição do tamanho de partícula aos pós após 30 horas de moagem e 1 hora de secagem em vazio. A análise de DRX revelou a presença da fase α -WC correspondente ao pó de WC, e a fase α -Fe do AISI 410L, como se pode verificar na figura 4.1. A etapa de secagem em vazio foi introduzida para evitar a decarbonização do WC e consequente formação da fase W_2C , e, de facto, esta fase não foi detetada no espectro de DRX apresentado.

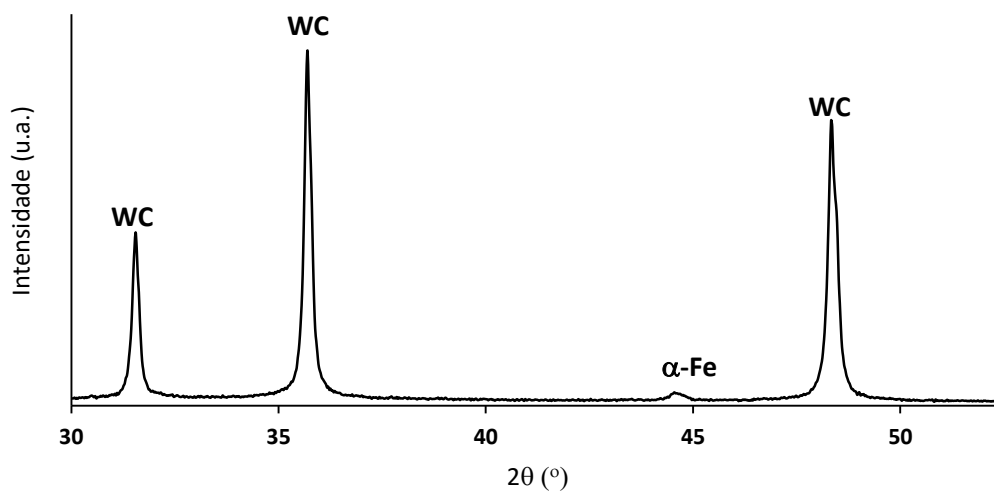


Figura 4. 1 – DRX do pó inicial após moagem.

Uma amostra prensada do pó da composição de WC10SS foi observada em SEM/EDS para avaliar a homogeneidade da distribuição do ligante e o respetivo mapa de EDS é apresentado na Figura 4.2.

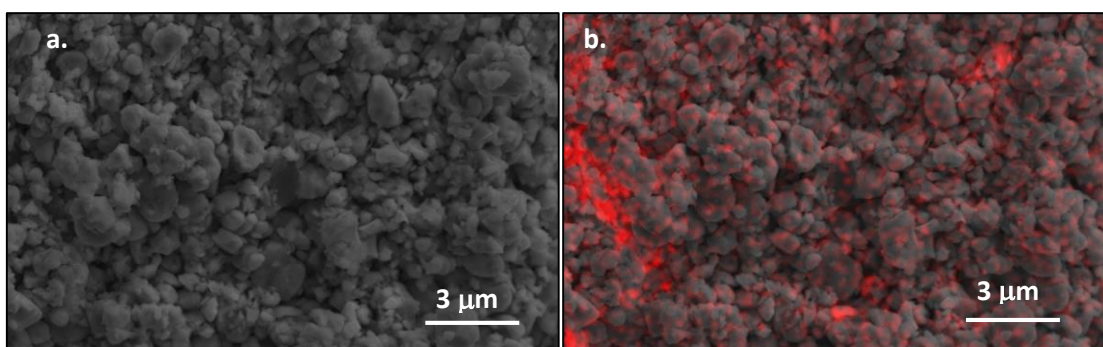


Figura 4. 2 – Composição WC10SS após moagem, **a.** imagem SEM e **b.** mapa EDS (ferro identificado a vermelho).

Na figura 4.2b está representada a distribuição do ferro com coloração vermelha. Como o ferro é o elemento maioritário do ligante SS (AISI 410L), pode afirmar-se que se obteve uma distribuição razoável do ligante após a moagem, verificando-se contudo algumas zonas de maior concentração deste elemento.

A análise ao tamanho de partícula (*Zetasizer Nano Zs – Malvern Instruments*) da composição WC10SS indicou uma distribuição do tamanho de partícula submicrométrica com tamanho médio de partícula de 425 nm. Como as condições de moagem e os pós de partida utilizados para preparar as diferentes composições não se alteram, considerou-se que o tamanho médio de partícula avaliado para a composição WC10SS é aproximadamente equivalente ao das outras composições, desprezando-se possíveis variações.

4.2. Conformação

Foram feitos ensaios de prensagem com a composição WC10SS, para otimizar as condições de prensagem. Para o efeito, variou-se a pressão uniaxial entre 90 e 250MPa e posteriormente foi aplicada prensagem isostática a frio - CIP (330MPa durante 15 min). As amostras foram prensadas com geometria cilíndrica, ~10 mm de diâmetro e ~3mm de espessura. Os resultados são apresentados na forma de densidade relativa vs pressão aplicada (Figura 4.3).

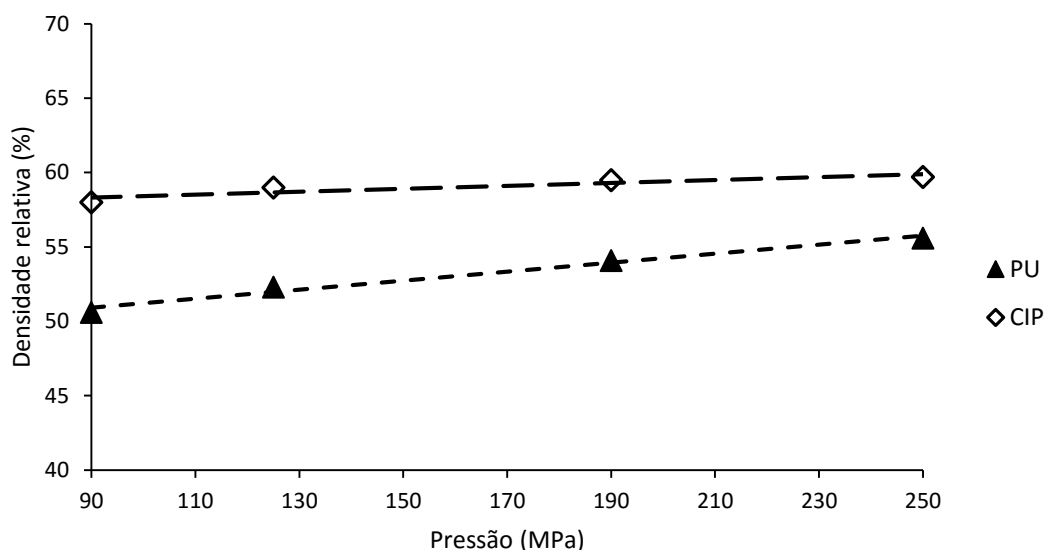


Figura 4.3 – Efeito das condições de prensagem na densidade relativa em verde da composição WC10SS.

Observa-se na Figura 4.3 que a densidade em verde após a 1ª etapa de prensagem aumenta com o valor da pressão unidirecional aplicada; a 2ª etapa de prensagem isostática a frio melhora o empacotamento dos pós, aumentando a densidade relativa para um valor aproximadamente constante de $\sim 59 \pm 1\%$, independentemente do empacotamento conseguido na 1ª etapa. Os resultados obtidos e as observações experimentais indicam que a pressão de 190 MPa apresenta, contudo, a melhor relação de resistência ao manuseamento durante as etapas de prensagem e empacotamento final dos pós após CIP, o que coincide com resultados publicados em pós compósitos de natureza semelhante [2]. A otimização do empacotamento das partículas é fundamental dado que pode resultar em ganhos significativos na densidade final atingida nas amostras sinterizadas.

Após estabelecer as condições de prensagem (uniaxial e CIP) efetuaram-se prensagens de todas as composições nas condições estabelecidas de 190 MPa na etapa uniaxial, seguida de CIP a 350 MPa e obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 4.2. Os valores da densidade em verde são equivalentes em todas as composições, não se observando nenhum efeito apreciável do aumento do teor de ligante.

Tabela 4. 2 – Resultados de prensagem uniaxial e CIP.

Amostra	% Ligante	Densidade relativa (%)	
		PU	CIP
WC6SS	6	52	58
WC8SS	8	52	57
WC10SS	10	52	58
WC12SS	12	52	58
WC15SS	15	53	58

4.3. Sinterização

Como já foi dito anteriormente a sinterização é uma etapa muito importante do processamento que joga com muitas variáveis do processo, mas também das características do pó e do compacto que se torna necessário controlar. Antes de se proceder à sinterização das amostras realizaram-se análises dilatométricas para facilitar o estabelecimento dos ciclos de sinterização.

4.3.1. Análise Dilatométrica

A análise dilatométrica teve como objetivo analisar a evolução da densificação em função da temperatura atingida com uma velocidade de aquecimento constante. Foi efetuado um ciclo com velocidade de aquecimento de 5 °C/min até uma temperatura máxima de 1450 °C, para o qual se selecionaram as amostras WC6SS, WC10SS e WC15SS. As amostras foram especialmente conformadas para esta análise uma vez que é necessária uma geometria paralelepípedica com secção quadrada (3,5 x 3,5 mm e comprimento de 14 mm). Do tratamento dos resultados obtidos desta análise resultaram as figuras 4.4 e 4.5 que apresentam, respetivamente o gráfico da percentagem de densificação e da velocidade de densificação em função da temperatura.

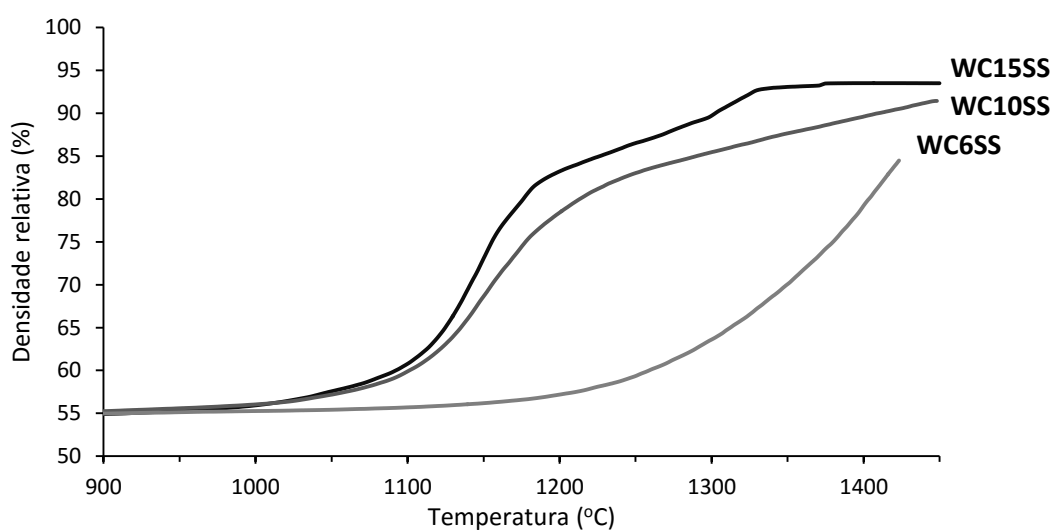


Figura 4. 4 – Percentagem de densificação em função da temperatura.

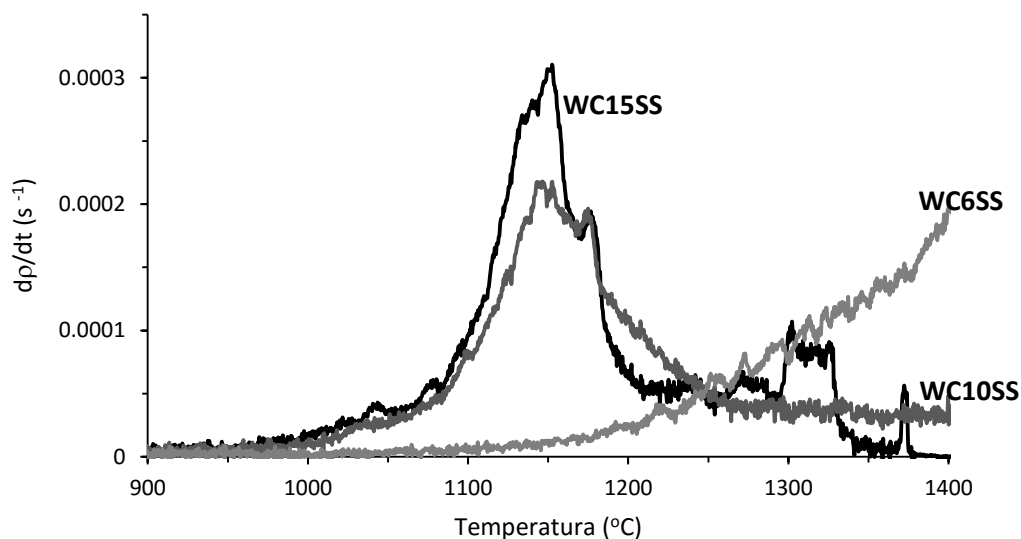


Figura 4. 5 – Velocidade de densificação em função da temperatura.

Analisando as curvas da percentagem de densificação e da velocidade de densificação em função da temperatura (Figuras 4.4 e 4.5) verifica-se que a composição com menor quantidade de ligante, isto é 6% SS, tem um comportamento distinto das composições com quantidade de ligante superior a 10%. A densificação inicia-se um pouco antes dos 1000 $^{\circ}C$ nas composições de WC10SS e WC15SS e a velocidade de densificação aumenta acentuadamente próximo dos 1100 $^{\circ}C$, atingindo um valor máximo a ~ 1150 $^{\circ}C$. Este comportamento é semelhante ao observado em compósitos de WC-AISI304 e atribuído a um processo lento de sinterização no estado sólido inicial, seguido de outro mais rápido de deformação viscosa da fase ligante e rearranjo das partículas de WC [2]. No caso da composição WC6SS a densificação começa mais tarde, a ~ 1100 $^{\circ}C$, aumentando gradualmente com a temperatura o que indica que a difusão no estado sólido deve ser o mecanismo predominante nesta composição. Reportando-nos ao diagrama de fases (WC-Fe) para entender as diferenças de comportamento na sinterização, podemos observar que, considerando o teor de carbono estequiométrico da composição WC-SS, esta se deve situar dentro do campo de três-fases (FCC+WC+M₆C) na Figura 4.6, e desta forma, a formação da fase M₆C é sempre expectável nestas composições. Além disso, a presença de crómio no ligante AISI 410L favorece também o alargamento desta região para teores superiores de carbono, uma vez que o crómio é também um elemento carborígeno. No caso da composição WC6SS, a formação de fase M₆C a ~ 800 $^{\circ}C$ [43] deve consumir a quase totalidade do ligante, afetando negativamente a sinterização, enquanto nas outras composições existirá ainda fase dúctil suficiente para promover a densificação a temperaturas mais elevadas. Esta fase dúctil é reconhecida como promotora quer da difusão necessária ao início do processo de sinterização, quer dos estágios seguintes de eliminação de porosidade [2]. Da análise do diagrama WC+10%Fe da figura 2.7 (p.13) pode estimar-se que para

beneficiar de uma fase líquida em quantidade mais abundante, é necessário elevar a temperatura até à temperatura liq.+WC, para dissolução completa da fase M_6C , esta temperatura é $\sim 1450^\circ C$ para o C estequiométrico. Por isso para composições com baixo teor de ligante, como é o caso da composição WC6SS, e pelas razões apontadas de reduzida fase dúctil no início da sinterização, é expectável a necessidade de utilizar temperaturas de sinterização próximas de $1500^\circ C$.

A análise das curvas dilatométricas da figura 4.4 permitem assim apontar para temperaturas adequadas para a sinterização variáveis entre 1300 e $1500^\circ C$, necessitando as composições de menor conteúdo de ligante de temperaturas mais elevadas.

4.3.2. Processo de Sinterização

As amostras das diferentes composições foram sinterizadas nas mesmas condições de velocidade de aquecimento ($10^\circ C/min$), tempo de patamar (2 horas) e pressão de vazio ($20-30 Pa$), tendo sido a temperatura máxima do patamar de sinterização adaptada para a percentagem de ligante. Na tabela 4.3 estão indicadas para cada composição as temperaturas máximas do ciclo de sinterização e os resultados das perdas de peso e da densificação antes e após os dois ciclos térmicos de consolidação.

Tabela 4. 3 – Condições de sinterização e resultados.

Amostra	Ligante (%)	$T_{MÁX.}(^\circ C)$	Perda peso (%)	Fase η (%)	ρ_{VERDE} (%)	$\rho_{SINT.}$ (%)	ρ_{HIP} (%)
WC6SS	6	1500	2,9	16	58	95	98
WC8SS	8	1450	3,8	17	57	96	100
WC10SS	10	1400	4,1	21	58	95	99
WC12SS	12	1350	3,6	23	58	98	99
WC15SS	15	1350	4,4	27	58	99	99
WC10SS0.5C	10	1400	5,6	15	57	97	98
WC101C	10	1400	4,1	1	59	97	99

Em todas as sinterizações é esperada uma perda de peso mínima de 1,5%, que corresponde à parafina adicionada na moagem e que volatiliza na gama de 550 e $650^\circ C$. Perdas de peso superiores podem ter origem em causas como manuseamento das amostras antes da sinterização e volatilizações durante as temperaturas de sinterização. Para minimizar as perdas de peso por descarbonização e volatilização de ligante, foi utilizado um cadinho de grafite saturado com fase ligante (AISI 410L), proveniente dos ensaios de sinterização efetuados previamente. A figura 4.6 apresenta-se o gráfico com as perdas estimadas de ligante durante a sinterização em função da percentagem de ligante inicial.

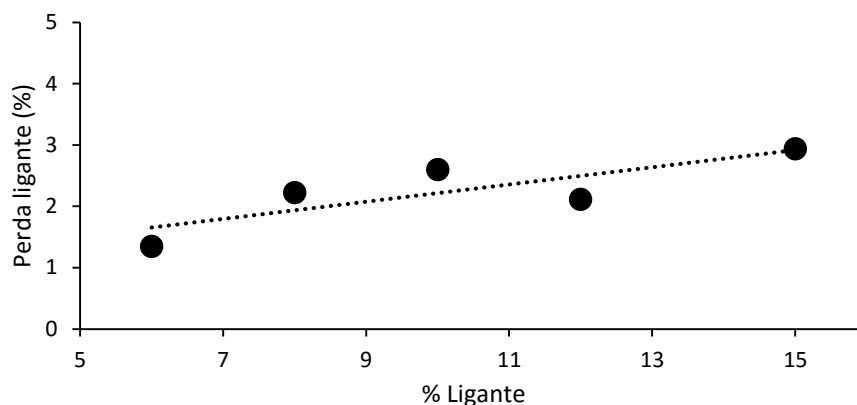


Figura 4. 6 – Perda de ligante em função da % ligante inicial.

O gráfico representativo das perdas máximas estimadas para o ligante (figura 4.6) em função do seu conteúdo inicial, mostra um aumento das perdas com o aumento do teor de ligante, representando cerca de 20% do seu conteúdo inicial. As densidades teóricas de cada composição foram, por isso, corrigidas atendendo às percentagens finais de ligante após a sinterização, isto é as perdas de ligante foram subtraídas aos conteúdos iniciais. Uma forma de tentar minimizar estas perdas significativas de ligante seria diminuir os tempos de patamar, mas não houve tempo de o fazer durante este projeto.

Com o objetivo de eliminar a porosidade residual e obter densidades relativas próximas de 100%, submeteram-se as amostras a uma etapa adicional de HIP (prensagem isostática a quente), nas seguintes condições: 1400 °C, durante 1 hora, com 60 MPa de pressão. Na figura 4.7 apresenta-se a evolução da densidade relativa após a sinterização convencional e após o ciclo adicional de HIP em função da percentagem de ligante inicial.

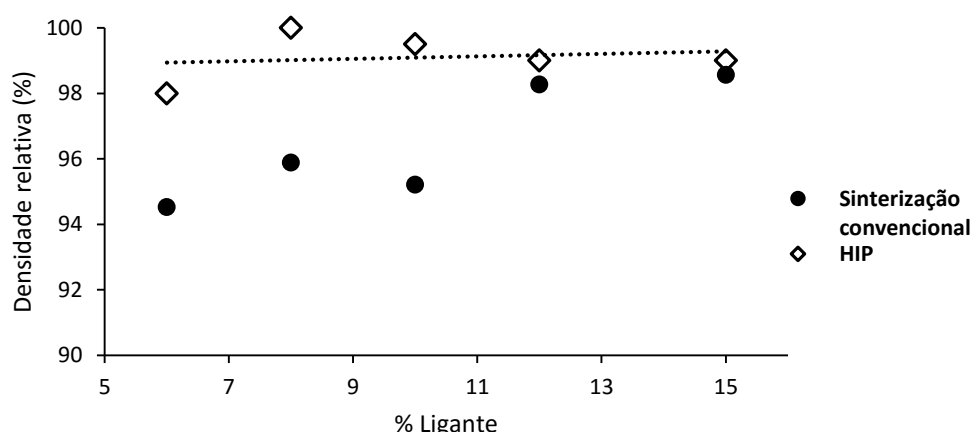


Figura 4. 7 – Evolução da densidade relativa antes e após HIP.

Analisando o gráfico da Figura 4.7 é possível observar um aumento da densidade relativa das amostras de todas as composições até 99-100% após o ciclo de HIP, e que é

tanto mais relevante quanto menor o teor de ligante já que corresponde a valores mais reduzidos de densidade das amostras no final do primeiro ciclo térmico.

4.4. Caraterização Cristalográfica

A caraterização cristalográfica foi efetuada por DRX nas amostras sinterizadas e que foram previamente desaglomeradas para esta caraterização. Esta análise permitiu identificar as fases presentes em cada amostra, permitindo também com a aplicação do método de Rietveld quantificar as fases cristalinas maioritárias (Figura 4.8).

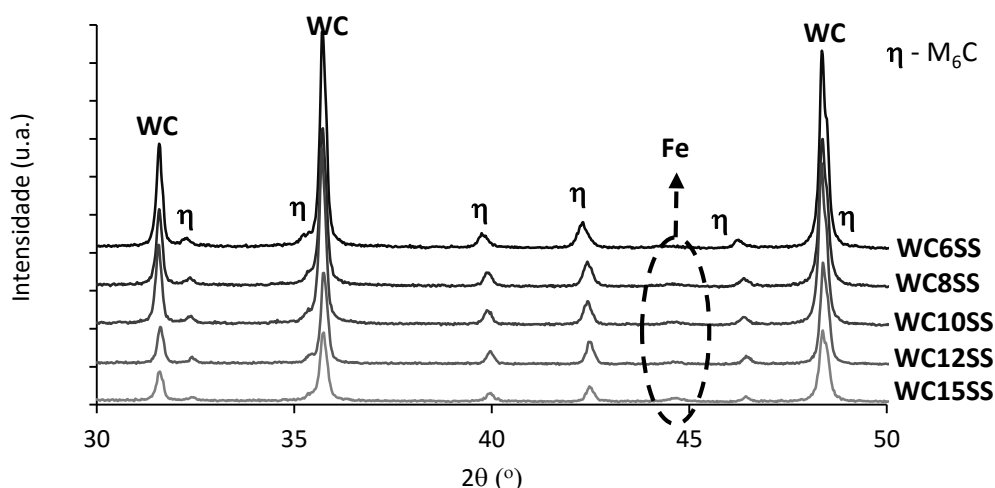


Figura 4. 8 – Análise cristalográfica das amostras sinterizadas das várias composições de WC-SS.

Verificou-se a presença de três fases, WC, $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ e Fe, sendo o WC a fase maioritária e o Fe a fase minoritária. Como o aço inoxidável investigado (AISI 410L) contém para além do ferro o elemento de liga crómio, existia a possibilidade de se formarem carbonetos de crómio (ex. Cr_3C_2), mas não se detetaram picos correspondentes a essas fases.

Como o ferro é um elemento com caraterísticas alotrópicas, a identificação da estrutura cristalográfica do ferro após sinterização é uma tarefa difícil. Por um lado, a presença de apenas um pico dificulta a identificação e, por outro, a coincidência deste pico mais intenso em duas estruturas, isto é Fe (α) ferrite e Fe (γ') martensite, torna ambígua a análise estrutural de DRX. Não se pode excluir a formação da fase martensítica, uma vez que pode ter ocorrido alguma dissolução do carbono proveniente do WC durante a sinterização permitindo a formação desta fase no arrefecimento.

A formação da fase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (M_6C) era expectável, porque segundo o diagrama de fases do sistema WC-Fe, o conteúdo de carbono estequiométrico insere-se na região de três-fases (WC+ M_6C +FCC) (Figura 4.6). Para fazer a quantificação das fases (Rietveld) foram apenas consideradas as fase maioritárias de WC e fase η , desprezando-se a fase de Fe que só apresenta um pico pouco intenso, não permitindo uma quantificação

credível. Os resultados obtidos da quantidade de fase η em função da variação do teor de ligante são apresentados na figura 4.10.

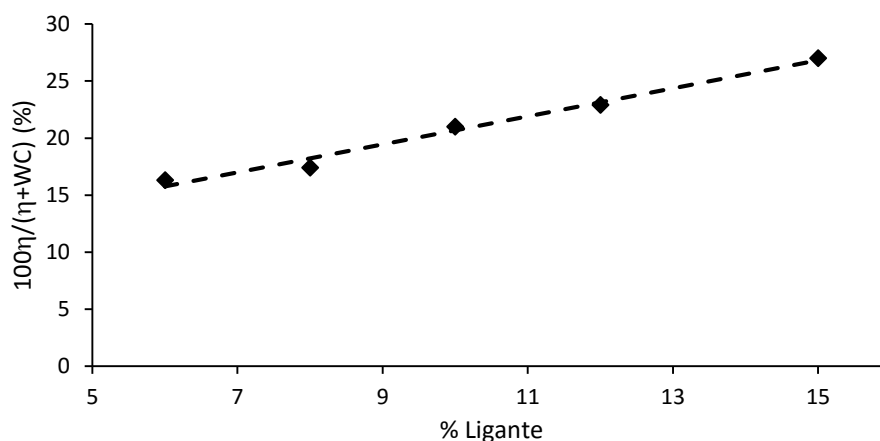


Figura 4. 9 – Evolução da fase η em função da percentagem de ligante inicial.

Analisando o gráfico da Figura 4.9 verifica-se um aumento gradual da quantidade de fase η como o aumento do teor de ligante, como seria de esperar e como já foi referido anteriormente [52]. Este aumento explica-se pelo fato de as amostras com maior teor de ligante terem maior quantidade de ferro disponível para a formação de precipitados de $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$. Este comportamento foi também observado nos compósitos de WC com ligante de aço inoxidável AISI304 [52].

De forma a controlar a formação da fase M_6C testaram-se adições de carbono entre 0 e 1%C ao carbono estequiométrico na composição de WC10SS. Os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 4.10.

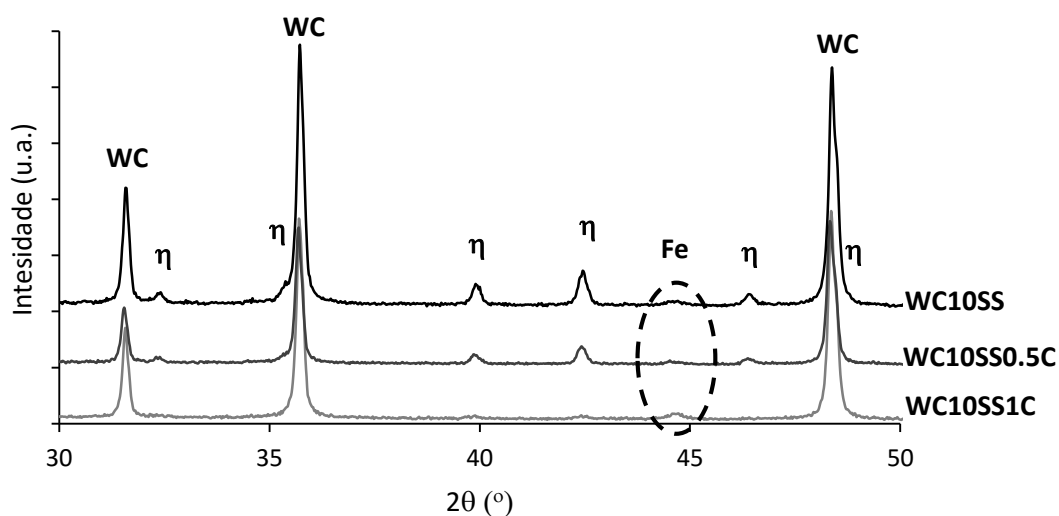


Figura 4. 10 – Diagramas de DRX das amostras com carbono e WC10SS.

A análise cristalográfica apresentada na figura 4.11 ilustra o efeito da adição de carbono nas amostras com 10% de ligante. Com a adição de pequenos teores de carbono é clara a redução da fase M_6C . A adição de carbono desloca a composição para a direita no diagrama da figura 2.7 e pode localizá-la na zona de FCC+WC. No entanto, como esta região é muito estreita, a adição do carbono em excesso pode deslocar a composição para a região FCC+grafite+WC. A formação de grafite deve ser evitada porque é prejudicial para as propriedades mecânicas.

Comparando os difratogramas (Figura 4.10) pode concluir-se que o aumento do teor de carbono em 1% reduziu a fase η a um nível muito residual, uma vez que os picos são dificilmente perceptíveis, e, como consequência da redução da fase η verificou-se um aumento da fase Fe. Além disso o aumento do teor de carbono pode também favorecer a formação da fase martensítica. A figura 4.11 ilustra claramente o efeito da adição de carbono na formação de fase η .

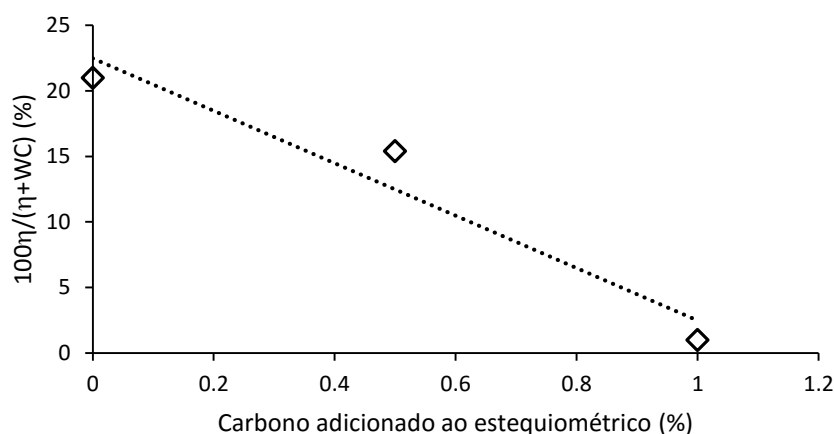


Figura 4. 11 – Evolução da fase η em função da percentagem de carbono adicionado ao estequiométrico na composição WC-10SS.

4.5. Caraterização Microestrutural

Secções polidas das amostras após sinterização e HIP foram submetidas à análise microestrutural de SEM, e são apresentadas as respetivas micrografias na figura 4.12.

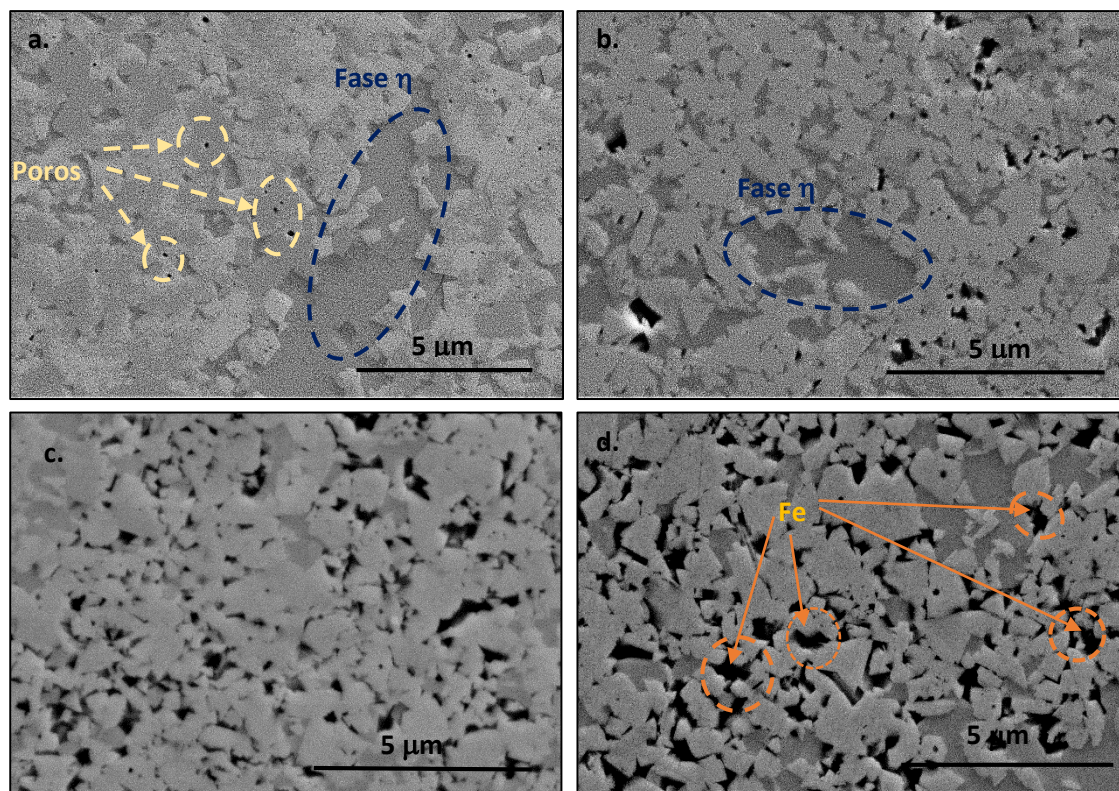


Figura 4. 12 – Microestruturas das amostras sinterizadas **a.** WC6SS, **b.** WC8SS, **c.** WC12SS, **d.** WC15SS.

Nestas amostras não foi possível revelar as fronteiras de grão através de ataque químico com Murakami's, possivelmente devido ao reduzido tamanho de grão do WC. No entanto, estas microestruturas permitem observar a distribuição das diferentes fases detetadas nos espectros de DRX. Das primeiras ilações que se podem tirar com a visualização da morfologia das amostras de WC-SS é o aumento nítido da fase de ligante metálico com o aumento do teor de ligante.

Na amostra WC6SS (figura 4.12a.) não se observa a fase de ligante que a estar presente deve ser apenas em quantidade muito residual, uma vez que, como já referido anteriormente, reagiu para formar uma quantidade apreciável de fase η . A porosidade residual observada nesta amostra e assinalada na Fig. 4.12a. é também uma consequência da maior dificuldade de densificação desta composição já reportada atrás.

As microestruturas da composição de WC10SS com adição de carbono foram também observadas e são mostradas na Figura 4.13. Analisando as micrografias pode verificar-se uma diminuição gradual da fase η entre as três amostras com 10% de ligante (figura 4.13a. WC10SS, figura 4.13b. WC10SS0.5C e figura 4.13c. WC10SS1C). O efeito da adição de carbono na composição de WC-10SS provocou alterações não só a nível estrutural como também morfológico, isto é a redução da fase η originou uma modificação da morfologia dos grãos de WC e do seu crescimento. O efeito da adição de carbono na morfologia dos grãos de WC foi já relatado por alguns autores ^[61]; grãos mais

arredondados nas composições deficitárias em carbono (formação de fase M_6C) e grãos angulares nas composições em equilíbrio de duas-fases.

A microestrutura obtida com a composição WC10SS1C apresenta características semelhantes aos compósitos de WC-Co (grãos angulares uniformemente distribuídos numa matriz metálica).

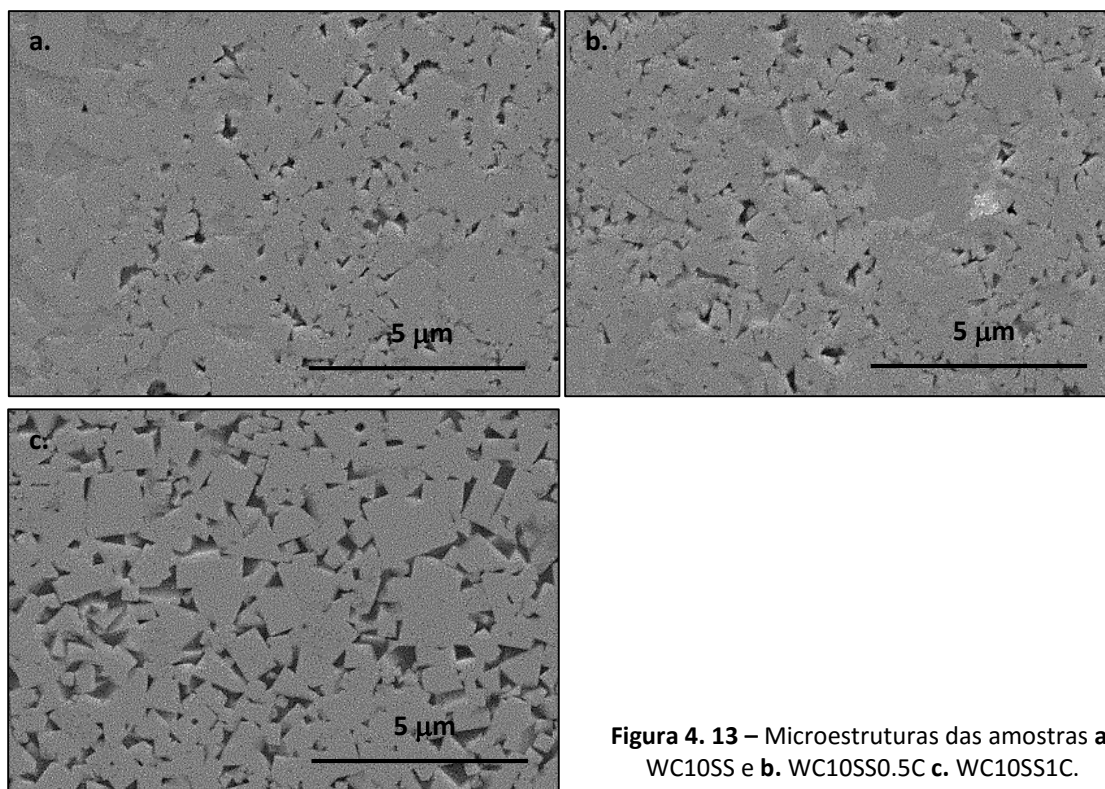


Figura 4. 13 – Microestruturas das amostras **a.** WC10SS e **b.** WC10SS0.5C **c.** WC10SS1C.

4.6. Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)

Através das imagens obtidas de SEM fizeram se mapas de raios-X dos elementos de Fe e W, que permite visualizar a distribuição dos principais elementos nas amostras finais.

A figura 4.14 apresenta a microestrutura da amostra WC15SS com respetivos mapas de raios-x dos elementos Fe e W, e a combinação dos mapas com a imagem de SEM.

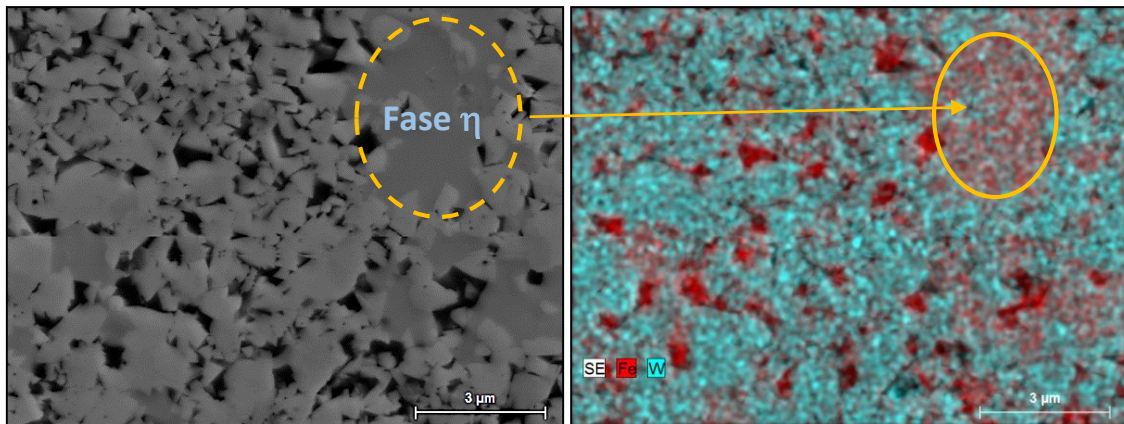


Figura 4. 14 – Microestrutura da amostra WC15SS com respetivo mapa de raios-X.

O mapeamento por EDS na composição WC15SS permite confirmar as zonas onde se localiza a fase η , uma vez que corresponde às zonas onde os elementos Fe e W se sobrepõem. Permite também ver a fase ligante nos interstícios do WC.

Através da análise de EDS foi possível fazer uma quantificação que permitiu obter a composição aproximada da fase η . Detetaram-se os elementos de Fe, Cr e W nessa fase com a composição aproximada de $(\text{Fe}_{3,1}\text{Cr}_{0,5}\text{W}_{2,4})\text{C}$ como apresenta a figura 4.15.

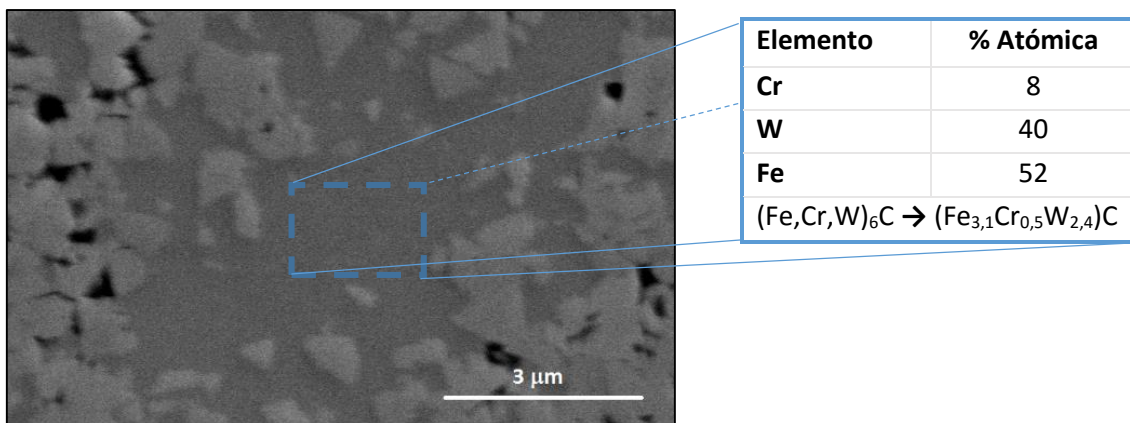


Figura 4. 15 – Quantificação por EDS da fase η na amostra WC15SS.

4.7. Difração de Elétrões Retrodifundidos (EBSD)

A análise de EBSD foi utilizada com o principal objetivo de determinar o tamanho médio de grão, uma vez que através da difração de elétrões retrodifundidos é possível determinar a orientação cristalográfica das fases. Como cada grão tem uma orientação cristalográfica diferente consegue obter-se uma imagem da superfície com os grãos e respetiva fronteira de grão, permitindo assim obter um valor de tamanho médio de grão e da sua distribuição.

Nas figuras 4.16 e 4.17 estão apresentadas a microestrutura com definição de fronteira de grão e histograma com distribuição de tamanho de grão das amostras WC10SS e WC10SS1C, respectivamente.

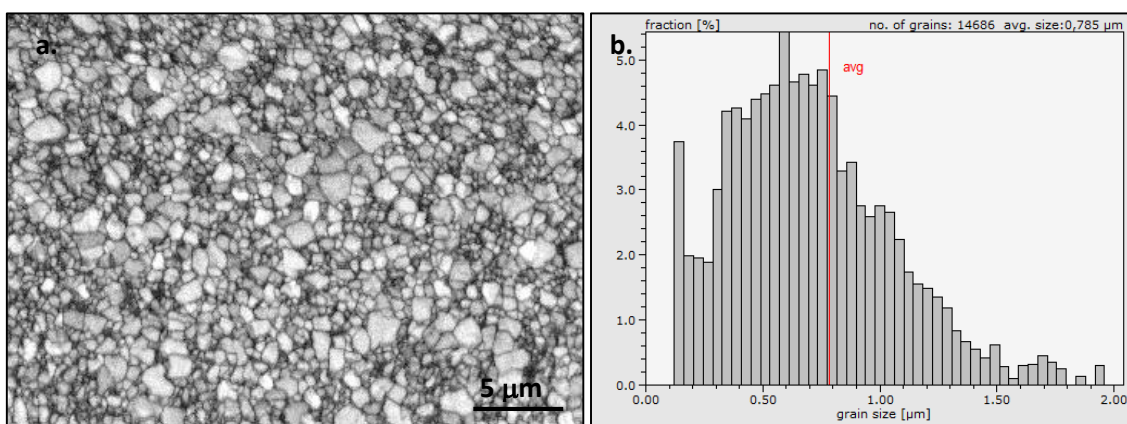


Figura 4. 16 – a. Mapa de EBSD e **b.** Histograma distribuição de tamanho de grão da amostra WC10SS.

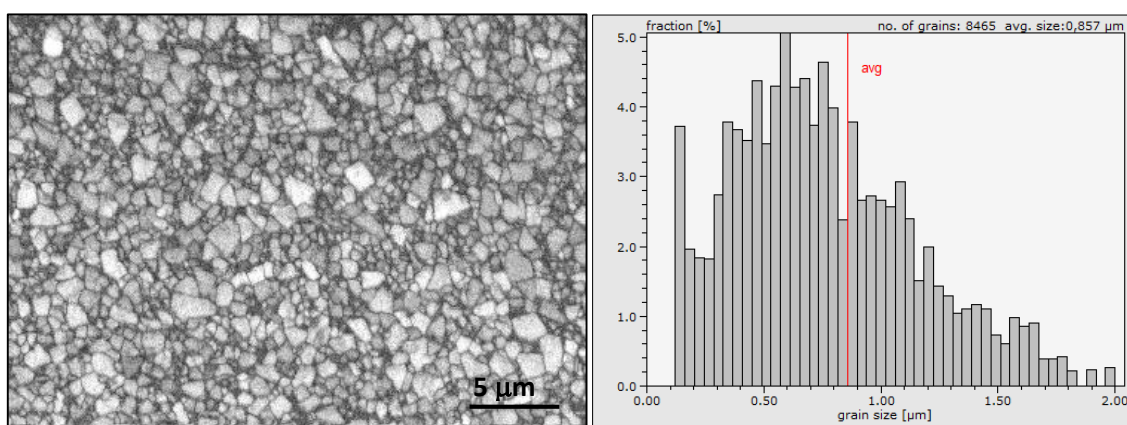


Figura 4. 17 – a. Mapa de EBSD e **b.** Histograma distribuição de tamanho de grão da amostra WC10SS1C.

Com esta análise de distribuição de tamanho de grão verifica-se que após a densificação das amostras (sinterização e HIP) obtiveram-se compósitos com uma distribuição de tamanhos de grão entre $\sim 0,1$ e $2,0 \mu\text{m}$ nas duas composições, sem crescimento anormal de grãos e que o valor do tamanho médio de grão é de $0,79 \mu\text{m}$ para a composição sem excesso de carbono, WC10SS, e de $0,86 \mu\text{m}$ para a composição WC10SS1C, no limite entre os graus submicrométricos e finos.

A análise de EBSD permite obter mapas de distribuição de fases cristalinas estando representado na figura 4.19 o mapeamento de fases para a amostra WC10SS.

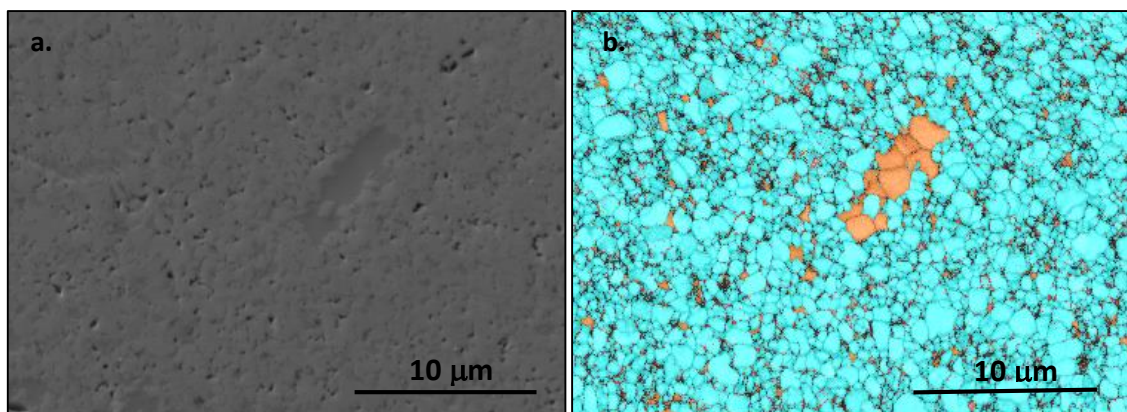


Figura 4. 18 – Mapa de fases EBSD **a.** Sem mapeamento e **b.** com mapeamento (WC – azul; $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ – laranja).

Na figura 4.18b. pode observar-se um lago maior de fase η , e pequenas concentrações bem distribuídas pela amostra. A fase ligante aparece em quantidade muito residual, o que dá um efeito topográfico pelo fato de possuir características mecânicas distintas das outras fases. A fase dúctil de ferro é facilmente desgastada durante o polimento ao contrário do WC.

4.8. Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica das amostras é o culminar de todo o trabalho realizado, refletindo todas as caracterizações estruturais e microestruturais feitas anteriormente, foram feitos ensaios de indentação de Vickers para determinar a dureza e tenacidade à fratura pelo método de Palmqvist. Adicionalmente, e pela importância que tem nas propriedades mecânicas, efetuou-se neste ponto a caracterização da microporosidade pela norma internacional ISO 4505-1978 ^[56].

Apresentam-se na Figura 4.19 imagens representativas das indentações feitas nas amostras e os resultados calculados de dureza, HV30 e de KIC estão reportados na tabela 4.4.

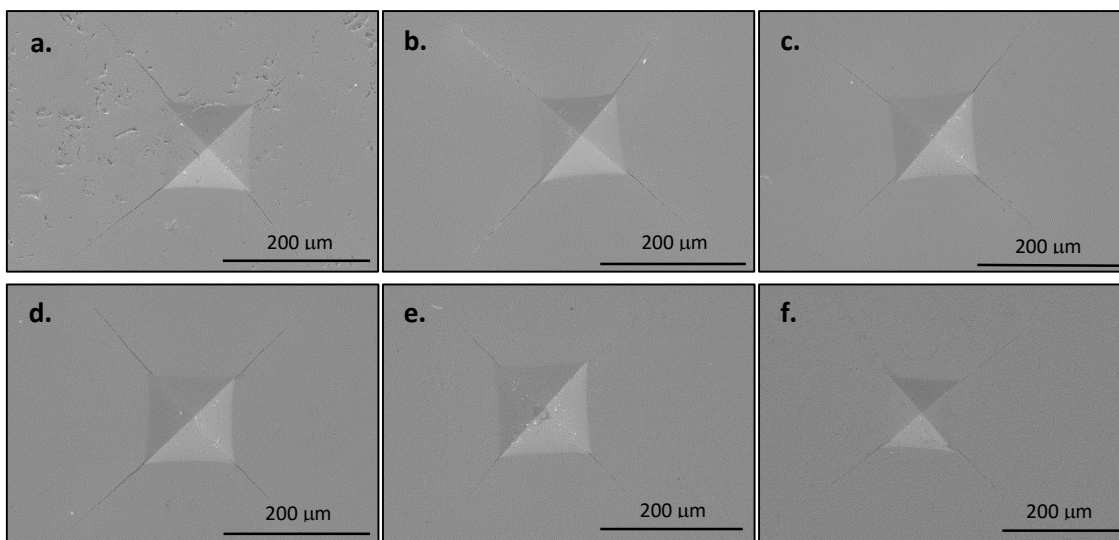


Figura 4. 19 – Indentação Vickers das amostras **a.** WC6SS, **b.** WC8SS, **c.** WC10SS, **d.** WC12SS, **e.** WC15SS, **f.** WC10SS1C.

Tabela 4. 4 – Resultados obtidos dos ensaios de indentação Vickers.

Amostra	% Ligante	ρ_{final} (%)	Microporosidade*	HV30 (Kgf.mm ⁻²)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
WC6SS	6	98	A08B08C00	2015 ± 50	7,8 ± 0,3
WC8SS	8	100	A06B06C00	2299 ± 45	9,3 ± 0,4
WC10SS	10	99	-	2232 ± 31	9,5 ± 0,4
WC12SS	12	99	A06B04C00	1970 ± 31	10,3 ± 1,1
WC15SS	15	99	A04B00C00	1809 ± 19	13,5 ± 0,6
WC10SS0.5C	10	98	-	2216 ± 10	9,4 ± 0,3
WC10SS1C	10	99	-	1928 ± 56	10,1 ± 0,8

*Tipo A (10 < poros < 25 μm); Tipo B (poros > 25 μm)

Analisando os resultados do efeito do teor de ligante na dureza e da tenacidade das amostras de WC-SS, representados na Figura 4.20, observa-se que se atingem valores muito elevados de dureza, entre 1809 e 2229 kgf.mm⁻², que aumentam com a redução do teor inicial de ligante, com exceção da amostra WC6SS que apresenta maiores valores de microporosidade. Como se pode ver na tabela 4.4 a amostra WC6SS segundo a Norma ISO 4505:1978 ^[56], apresenta poros de dimensão inferior do tipo A (A08 correspondente a 0,06%) e poros de maior dimensão do tipo B (B08 correspondente a 0,06% e 4000 poros/cm²), o que representa um total de 1,2% volume de porosidade. A existência de microporosidade deve ser responsável pela redução da dureza nesta amostra. Avaliando o comportamento da microporosidade verifica-se que com aumento do teor de ligante tende a eliminar primeiro os poros maiores (tipo B). A tenacidade à fratura apresenta valores modestos para este tipo de compósitos mas que aumentam, conforme é esperado com o aumento da quantidade de fase ligante.

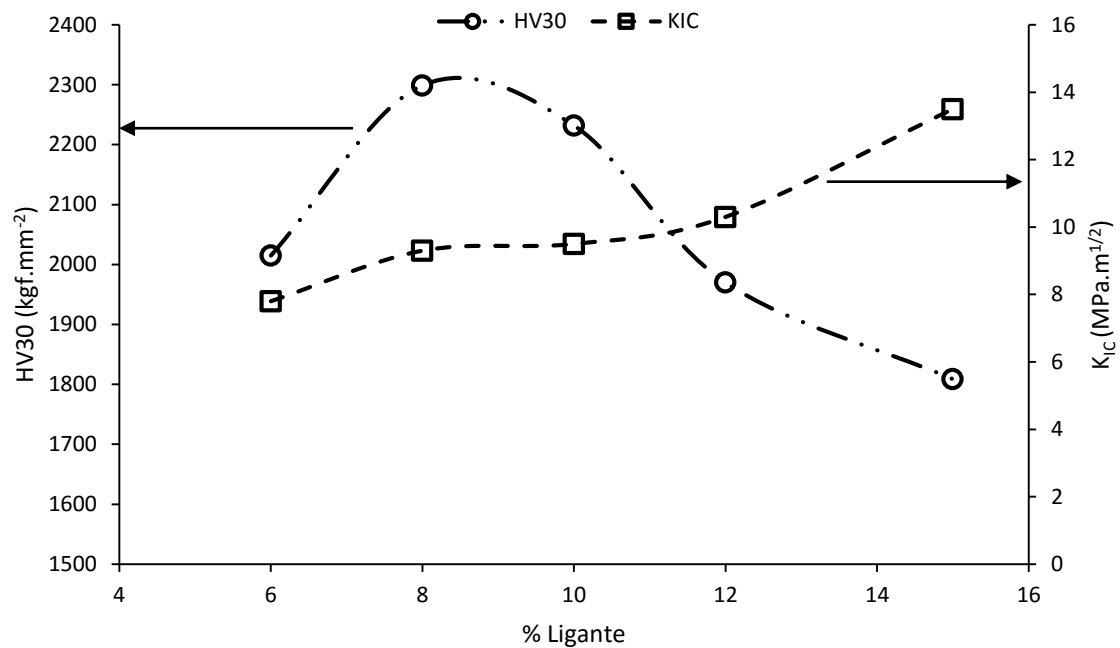


Figura 4. 20 – Representação da dureza (HV30) e tenacidade à fratura (K_{IC}) em função da % inicial de ligante.

Analisando os resultados da dureza e da tenacidade das amostras de 10% SS com adição de carbono, representados na figura 4.21, observa-se que a redução significativa da formação de fase η na amostra com maior adição de carbono provoca redução da dureza, acompanhada de um ligeiro aumento da tenacidade.

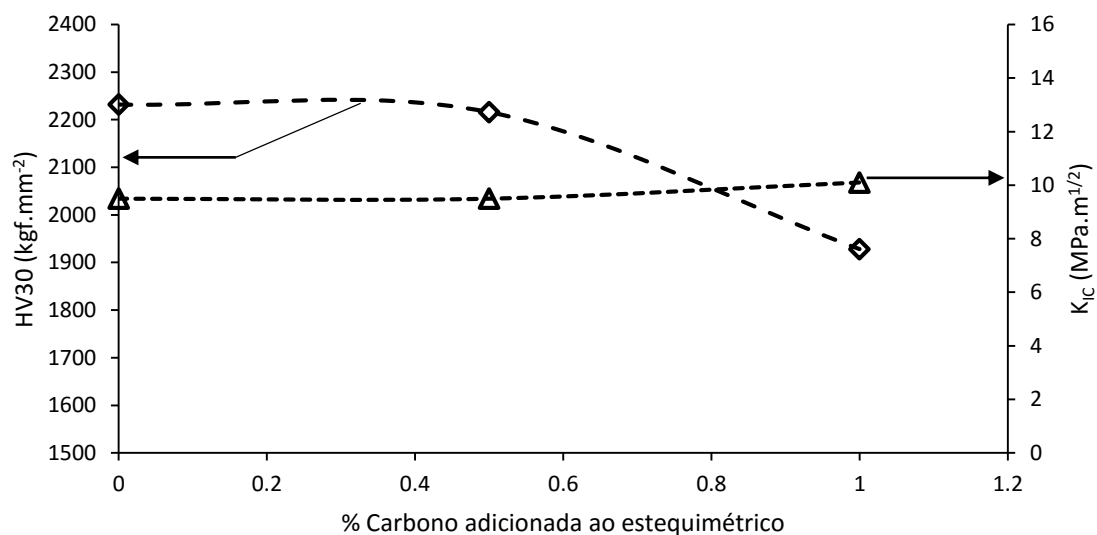


Figura 4. 21 – Dureza e tenacidade em função da %carbono adicionada.

Os valores de dureza e tenacidade à fratura dos compósitos de WC e aço 410L desenvolvidos neste trabalho são comparados com os valores típicos referenciados na bibliografia para compósitos de WC com cobalto com valores idênticos de granulometria média ($G=0,7\mu\text{m}$) ^[15] na figura 4.22. Observa-se que se atingem valores mais elevados de dureza nos compósitos de WC e aço com valores de tenacidade comparáveis aos dos compósitos de WC e Co.

Os compósitos desenvolvidos neste trabalho mostram ter potencial para serem aplicados em situações em que é requerida uma elevada precisão de corte ou maior resistência ao desgaste mas torna-se ainda necessário uma avaliação mais completa do seu comportamento mecânico, nomeadamente da sua resistência à rotura transversa que tende a ser reduzida em sistemas de WC e aço ^[3].

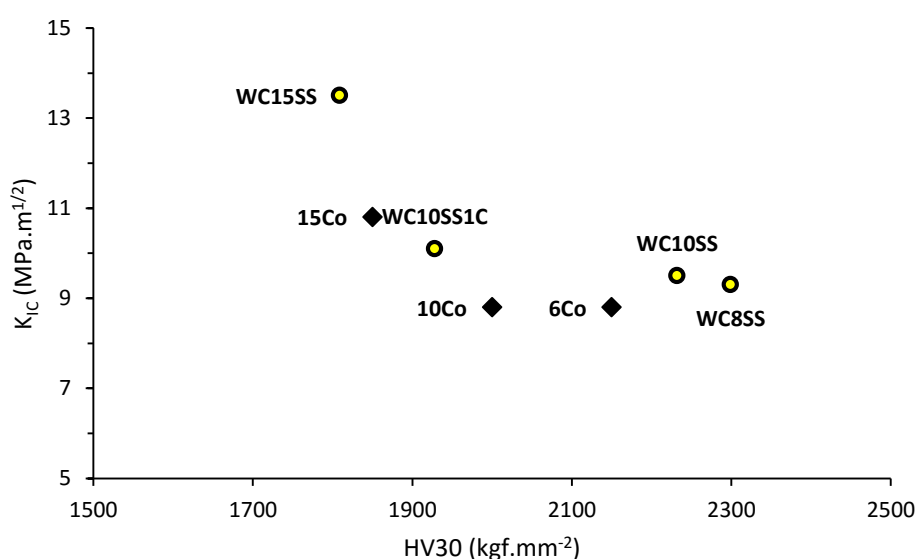


Figura 4. 22 – Representação da tenacidade em função da dureza para diferentes teores de ligante inicial, do aço inoxidável em estudo em comparação com cobalto ^[15].

5. Conclusões e Trabalho futuros

Neste trabalho foi investigada a substituição do cobalto por um aço inoxidável ferrítico, AISI 410L, variando o teor de ligante entre 6 e 15% ponderal e seguindo um processamento convencional de pulverometalurgia para processar as amostras.

As variáveis de processamento foram selecionadas com base em resultados anteriores do grupo para a etapa de moagem e nos resultados deste trabalho para as etapas de compactação e sinterização. Com uma seleção adequada das condições de moagem (velocidade de rotação e tempo), da prensagem (pressão e modo de aplicação da mesma) e do ciclo de sinterização (temperatura e tempo do ciclo térmico e aplicação de pressão externa) foi possível obter amostras bem densificadas, com densidades finais entre 98% e 100%, e com uma microestrutura que mostra fase dúctil residual bem infiltrada nas junções dos grãos de carboneto.

A reação térmica do AISI 410L com o WC durante a sinterização levou a uma elevada formação de fase η , variável entre 15 e 27% dependendo do teor de ligante, o que consome uma quantidade apreciável de fase metálica. Dados os efeitos negativos da redução dessa fase, quer no processo de sinterização, como observado neste trabalho, quer nas propriedades mecânicas do compósito, foi investigada a adição de carbono nas amostras com 10% ponderal de ligante. Verificou-se uma redução da quantidade de fase η com o teor de carbono adicionado e para a adição de 1% ponderal de carbono esta fase só está presente em quantidades vestigiais em termos de DRX.

A análise microestrutural de amostras selecionadas, com e sem adição de carbono, utilizando a técnica de EBSD mostra que a distribuição de tamanhos de grão é relativamente estreita, não sendo observado crescimento anormal de grão e que o tamanho médio de grão é submicrométrico (0,78 e 0,89 μm respetivamente para as amostras com 10% de ligante, sem e com carbono). A adição de carbono torna os grãos mais angulosos com uma morfologia próxima da observada nos compósitos de WC-Co.

A caracterização mecânica das amostras mostrou que se obtiveram valores muito elevados de dureza (HV30), entre 1809 e 2299 kgf.mm^{-2} que tendem a diminuir com o aumento da quantidade de ligante e valores modestos de tenacidade (K_{IC}), entre 7,8 e 13,5 $\text{MPa.m}^{1/2}$ que aumentam com o teor de ligante. A adição até 1% de carbono na composição com 10% de ligante provocou uma ligeira diminuição da dureza e um aumento muito ténue da tenacidade à fratura. A comparação com os valores típicos referenciados na bibliografia para compósitos equivalentes de WC com cobalto mostra que se atingem valores mais elevados de dureza nos compósitos de WC e aço e valores de tenacidade comparáveis.

Os compósitos desenvolvidos neste trabalho apresentam potencial para serem aplicados em situações em que é requerida uma elevada precisão de corte ou maior

resistência ao desgaste mas torna-se ainda necessário uma avaliação mais alargada das suas propriedades.

Para trabalhos futuros fica a possibilidade se fazer tratamentos térmicos para obter compósitos com ligante de aço martensítico, preparar mais composições (ex. de amostras de 15%SS com adição de carbono), variar condições de sinterização (tempo, temperatura e pressão). Futuras caracterizações como corrosão, resistência ao desgaste e rutura transversa.

6. Bibliografia

1. B.J. Marques, O aço inoxidável com ligante de metal duro. Universidade de Aveiro, Tese de Mestrado, 2010.
2. B.J. Marques, C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, Sintering, microstructure and properties of WC-AISI304 powder composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 562: 164-170, 2013.
3. C.M. Fernandes, L.M. Vilhena, C.M.S. Pinho, F.J. Oliveira, E. Soares, J. Sacramento, A.M.R. Senos, Mechanical Characterization of WC – 10 Wt% AISI 304 Cemented Carbides. *Materials Science & Engineering A*. 618: 629-36, 2014.
4. C.M. Fernandes, V.M. Ferreira, A.M.R. Senos, M.T. Vieira, Stainless Steel Coatings Sputter-Deposited on Tungsten Carbide Powder Particles. *Surface and Coatings Technology*. 176(03): 103-8, 2003.
5. C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, M.T. Vieira, Sintering of Tungsten Carbide Particles Sputter-Deposited with Stainless Steel, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 21: 147-54, 2003.
6. P. Soares, Aços - Características Tratamentos. Edição 5, 1992.
7. <http://www.cienciadosmateriais.org> (acedido em 10/12/2015).
8. H.M. Ortner, P. Ettmayer, H. Kolaska, I. Smid, The history of the technological progress of hardmetals. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 49: 3–8, 2015.
9. <http://www.materialsviews.com/producing-fine-graind-tungsten-carbinde-composite> (acedido em 11/12/2015).
10. <http://www.durit.com/en/fields-of-application> (acedido em 20/12/2015).
11. C.M. Fernandes, A pulverização catódica na produção de compósitos de carboneto de tungsténio. Universidade de Aveiro. Tese de Doutoramento, 2010.
12. A.H. Cottrell, Cohesion in Tungsten Carbide. *Materials Science and Technology*. 11(3): 209-212, 1995.
13. A.S. Kurlov, A.I. Gusev, Tungsten Carbides and W–C Phase Diagram. *Inorganic Materials*. 42(2) 123–127, 2006.
14. D.B. Han, J.J. Mecholsky, Fracture-Behavior of Metal Particulate-reinforced WC-Co Composites. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. 144(10): 293-302, 1991.

- 15.** J.L. Chermant, F. Osterstock, Fracture toughness and fracture of WC-Co composites. *Journal of Materials Science*. 11: 1939-1951, 1976.
- 16.** F.H. Ribeiro, R.A.D. Betta, G.J. Guskey, M. Boudart, Preparation and Surface Composition of Tungsten Carbide Powders with High Specific Surface Area. *Chemistry of Materials*. 3(5): 805-812, 1991.
- 17.** D.B. Han, J.J. Mecholsky, Strength and Toughness Degradation of Tungsten Carbide-Cobalt Due to Thermal-Shock. *Journal of the American Ceramic Society*. 73(12): 3692-3695, 1991.
- 18.** G. Leclercq, M. Kamal, J.F. Lamonier, L. Feigenbaum, P. Malfoy, L. Leclercq, Treatment of Bulk Group-VI Transition-Metal Carbides with Hydrogen and Oxygen. *Applied Catalysis A: General*. 121: 169-190, 1995.
- 19.** Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Applications. Westwood, New Jersey, U.S.A., 1996.
- 20.** G. Krauss, Steels, Heat Treatment and Processing Principles. ASM Internacional, 1990.
- 21.** Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. ASM Handbook, vol. 1: 1979-1983, 1990.
- 22.** A.S. Personnal, The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steels Australia, Atlas Steels Technical Department, 2010.
- 23.** T.C. Veríssimo, Levantamento experimental da curva TTT do aço AISI 15B30, Fundação Educacional Inaciana Pe. Saboia de Medeiros, São Bernardo dos Campos, 2012.
- 24.** G.S. Upadhyaya, Sintered Metallic and Ceramic Materials: Preparation, Properties and applications. Wiley, 1999.
- 25.** <http://www.sandvik.coromant.com/> (acedido em 15/12/2015).
- 26.** Stainless Steel: Tables of Technical Properties. Materials and Application Series. Vol. 5, 2007.
- 27.** S. Raghunahan, R. Caron, P. Sandell, Tungsten Carbide Technologies. *Advanced Materials & Processes*. 4: 21-23, 1996.
- 28.** V.A. Tracey, Nickel in Hardmetals. *Refractory Metals & Hard Materials*. 11: 137-149, 1992.

- 29.** L. Prakash, H. Holleck, F. Thümmeler, P. Walter, The influence of the binder composition on the properties of WC-Fe/Co/Ni. *Modern Developments in Powder Metallurgy*. 14: 255-68, 1981.
- 30.** T.W. Penrice, Alternative binders for hard Metals. *Carbide and Tool Journal*. 20(4): 12-15, 1988.
- 31.** M. Aristizabal, N. Rodriguez, F. Ibarreta, R. Martinez, J.M. Sanchez, Liquid phase sintering and oxidation resistance of WC–Ni–Co–Cr cemented carbides, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 28: 516–522, 2010.
- 32.** R. Cooper, S.A. Manktelow, F. Wonf, L.E. Collins, The Sintering characteristics and properties of hard metal with Ni-Cr binders. *Materials Science and Engineering A- (Structural Materials Properties Microstructure and Processing)*. A105-106: 269-273, 1988.
- 33.** C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, M.T. Vieira, J.M. Antunes, Mechanical characterization of composites prepared from WC powders coated with Ni rich binders. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 26(5): 491-498, 2008.
- 34.** I.N. Chporova, Y.A. Shchetlina, Investigations of the carburizing process in tungsten carbide hard alloys with cobalt and nickel. *Hard Metal Production Technology and Research in the USSR*. 196-211, 1964.
- 35.** C.B. Pallock, H.H. Stadelmaier, The Eta Carbides in the Fe-W-C and Co-W-C Systems. *Metallurgical Transactions*. 1: 767-770, 1970.
- 36.** E. Lardner, The Control of Grain Size in the Manufacture of Sintered Hard-Metal. *Powder Metallurgy*. 13(26): 394-428, 1970.
- 37.** K.H. Cho, J.W. Lee, I.S. Chung, A study on the formation of anomalous large WC grain and the eta phase. *Materials Science and Engineering A*. 209: 298-301, 1996.
- 38.** A.F. Guillermet, Thermodynamic properties of the Co–W–C system. *Metallurgical Transactions*. 20A: 935–56, 1989.
- 39.** C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, Cemented carbide phase diagram: A review. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 29: 405-418, 2011.
- 40.** E. Tekin, M.H. Richman, An electron-microscopical study of the tempering of tungsten high-speed-steels. *Metallography*. 3(3):327–35, 1970.
- 41.** M.A. Kenawy, M.R. Nagy, E.M. Sakr, Martensite-austenite transformation in maraging steel alloys during tensile deformation and thermal cycling. *Journal of Materials Science*. 21: 3071-3077, 1986.

- 42.** P. Gustafson, A thermodynamic evaluation of the C–Fe–W system. *Metallurgical Transactions*. 18 A: 175–188, 1987.
- 43.** M. Bergström, The eta-carbides in the ternary system Fe–W–C at 1250 °C. *Materials Science and Engineering*. 27: 257–69, 1977.
- 44.** A.F. Guillermet, An assessment of the Fe–Ni–W–C Phase Diagram. *Zeitschrift-fur-Metallkunde*. 78(3): 165-71, 1987.
- 45.** C.M. Fernandes a, A.M.R. Senos, M.T. Vieira, Control of eta carbide formation in tungsten carbide powders sputter-coated with (Fe/Ni/Cr). *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 25: 310-317, 2007.
- 46.** H.J. Goldschmidt, The structure of carbides in alloy steels part II-carbide formation in high-speed steels. *Int. Journal of Iron and Steel*. 170: 189-204, 1952.
- 47.** M. Bergström, The eta-carbides in the quaternary system Fe–W–C–Cr at 1250 °C. *Materials Science and Engineering*. 27(1): 271-286, 1977.
- 48.** G. Upadhyaya, *Cemented Tungsten Carbides - Production, Properties, and Testing*. Noyes Publications, New Jersey, 1998.
- 49.** R. German, P. Suri, S. Park, Review: liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*. 44(1): 1-39, 2009.
- 50.** M. Aristizabal, N. Rodriguez, F. Ibarreta, R. Martinez, J.M. Sanchez, Liquid phase sintering and oxidation resistance of WC–Ni–Co–Cr cemented carbides. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 28: 516-522, 2010.
- 51.** T. Farooq, J.T. Davies, Tungsten Carbide hardmetals cemented with ferroalloys. *Int. Journal of Powder Metallurgy*. 27: 347-355, 1991.
- 52.** C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, M.T. Vieira, Control of eta carbide formation in tungsten carbide powders sputter-coated with (Fe/Ni/Cr). *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 25: 310-317, 2007.
- 53.** Z.Z. Fang, X. Wang, T. Ryu, K.S. Hwang, H.Y. Sohn, Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 27: 288-299, 2009.
- 54.** A.B. Oliveira, A.C. Bastosa, C.M. Fernandes, C.M.S. Pinho, A.M.R. Senos, E. Soares, J. Sacramento, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Corrosion behaviour of WC-10% AISI 304 cemented carbides. *Corrosion Scienc.*, 100: 322-331, 2015.
- 55.** J.B. Puga, WC – (Cu, Fe, Cr, Ni) composites attained by mechanosynthesis, Universidade de Aveiro, Tese de Mestrado, 2013.

- 56.** Norma internacional ISO 4505-1978 Hardmetals - Metallographic determination of porosity and uncombined carbon.
- 57.** K.P. Mingard, H.G. Jones, M.G. Gee, B. Roebuck, J.W. Nunn, In situ observation of crack growth in a WC-Co hardmetal and characterisation of crack growth morphologies by EBSD. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 36: 136–142, 2013.
- 58.** M. Gee, K. Mingard, B. Roebuck, Application of EBSD to the evaluation of plastic deformation in the mechanical testing of WC/Co hardmetal. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 27: 300–312, 2009.
- 59.** B. Roebuck, E.A. Almond, Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC/Co hardmetal. *International Materials Review*. 33: 90-110, 1988.
- 60.** C.B. Ponton, R.D. Rawlings, Vickers indentation fracture toughness test: Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations. *Materials Science and Technology*. 5: 865-872, 1989.
- 61.** T.B. Trung, H. Zuhailawati, Z.A. Ahmad, K.N. Ishihara, Sintering characteristics and properties of WC-10AlSi304 (stainless steel) hardmetals with added graphite. *Materials Science & Engineering A*. 605: 210–214, 2014.